UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
MAR 19 '65

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT UND F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

80. BAND, 2. HEFT
MIT 9 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN IM APRIL 1949)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1949

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage: 28. IV., 12. V., 9. u. 23. VI., 13. u. 27. X., 10. u. 24. XI., 8. XII.

Monatshefte für Chemie

1. Für alle mit der Zeitschrift zusammenhängenden Fragen besteht innerhalb der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse die „Kommission für die Monatshefte für Chemie".
2. Die Zeitschrift erscheint bis auf weiteres in einzeln berechneten Heften; je 5 bis 6 Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und nach den entstandenen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.
3. Für die Aufnahme kommen ausschließlich Originalarbeiten in Betracht, deren Umfang 20 Seiten nicht übersteigt. Es wird empfohlen, jedem Manuskript normalen Umfanges eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Druckzeilen) beizufügen (vgl. 5.). Jede Arbeit hat eine Angabe über das Institut, aus dem sie stammt, oder die Anschrift des Verfassers zu enthalten. Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur aufgenommen, wenn sie tatsächlich Richtigstellungen enthalten.
4. Der Text soll so knapp wie nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen usw. sind auf das Nötigste zu beschränken; Formeln sind möglichst raumsparend zu schreiben. In Fällen, wo ein Rückgriff auf umfangreiches Belegmaterial auf die Dauer gesichert werden soll, kann der Verfasser dieses Material — vorteilhaft in mehrfacher Ausfertigung — bei der Akademiekanzlei, Wien I/1, Universitätsplatz 2, hinterlegen; von dort kann es Interessenten zur Einsicht freigegeben oder für begrenzte Frist leihweise zur Verfügung gestellt werden. Hierüber wird in der in den Monatsheften erscheinenden gekürzten Arbeit ein Vermerk angebracht.
5. Manuskripte für die Monatshefte sind an die Schriftleitung, Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Galinovsky, Wien IX/71, Währingerstraße 38 (Tel. A 10-4-50) einzusenden. Die Schriftleitung bestätigt dem Einsender den Tag des Posteinganges. Die Herausgeber legen die von ihnen als geeignet befundenen Manuskripte in der jeweils nächsten Sitzung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse vor. Hierüber erscheint eine Mitteilung (falls laut Ziffer 3 der Text für eine kurze Zusammenfassung eingereicht wurde, unter deren Beifügung) im „Anzeiger der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse der Österreichischen Akademie der Wissenschaften", der unmittelbar nach jeder

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Inhaltsverzeichnis

80. Band / 2. Heft

Seite

Baldt, R. und **E. Cremer.** Der thermische Zerfall des Äthylenchlorids... 153
Zinke, A., G. Zigeuner und **G. Weiss.** Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.** Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen. XVII. Mitteilung: Über die Härtung mit Hexamethylentetramin III.. 160
Wacek, A. und **R. Fiedler.** Über die Oxydation des Brenzcatechins zu Muconsäure 170
Abel, E. Zur Kinetik der Polymerisation durch Wasserstoffsuperoxyd.. 186
Wessely, F., K. Benedikt und **H. Benger.** Zur Synthese der Aminosalicylsäuren 197
Zinke, A. Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. LVII. Mitteilung: Notiz über das 2,3,10,11-Dibenzperylenchinon-(1,12)..... 202
Zinke, A., F. Bossert und **E. Ziegler.** Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. LVIII. Mitteilung: Über das 2,3,10,11-Dinaphto-perylen 204
Zinke, A. und **G. Pack.** Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. LIX. Mitteilung: Über die vermeintlichen Perylenabkömmlinge 1-Oxyperylen und 1,12-Furoperylen..... 213
Balleczo, H. und **O. Kaufmann.** Calciumthiosulfat. Seine Darstellung, Eigenschaften und Zersetzung 220
Müller, A. und **J. Schneyder.** 4-Oxycumarin-3-essigsäure..... 232
Schmid, H. und **A. Maschka.** Studien über die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Cyclohexanon und Tetrahydrofuran 235
Hayek, E. Zur Klärung des Begriffes Oxydation 243
Porod, G. Zusammenhang zwischen mittlerem Endpunktsabstand und Kettenlänge bei Fadenmolekülen 251
Bretschneider, H. Über die (+)-Dibenzolsulfonyl-weinsäure. (Sowie Notizen, betreffend die *Beilstein*-Reaktion von Sulfonsäureverbindungen und eine neue Farbreaktion auf Weinsäure.)..... 256

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Der thermische Zerfall des Äthylenchlorids.

Von

R. Baldt und **E. Cremer.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Mai 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1948.)

Im Zusammenhang mit Arbeiten, die am hiesigen Institut durchgeführt wurden, erwies es sich als notwendig, zumindest in groben Zügen die Kinetik des Äthylenchloridzerfalls zu untersuchen, insbesondere, als in der Literatur nur sehr ungenügende Angaben über frühere Untersuchungen zu finden waren,[1] obwohl die Zersetzung an Kontakten schon seit längerem Gegenstand von Patenten ist.[2]

Untersucht wurde die Reaktion in einem Druckgebiet von 44 bis 400 mm Hg und bei Temperaturen von 650 bis 715° K. Im Gegensatz zum Zerfall des Äthylenjodids,[3] das einen monomolekularen und daneben noch einen durch Jodatome katalysierten Zerfall erleidet, erfolgt der Zerfall des Äthylenchlorids nur monomolekular. Die Endprodukte sind im wesentlichen Vinylchlorid und Salzsäure, so daß für den Zerfall die Bruttoreaktion

$$C_2H_4Cl_2 = C_2H_3Cl + HCl \qquad (1)$$

gilt.

Apparatur.

Gemessen wurde die Druckzunahme nach der statischen Methode. Die verwendete Glasapparatur bestand aus einem Reaktionsrohr von zirka 5 cm Länge und 5 cm Durchmesser, das sich in einem elektrischen Widerstandsofen befand, welcher auf $\pm$ 1,5° konstant gehalten werden konnte.

[1] *E. T. Lessig*, Chem. Zbl. **1932 II**, 2283.

[2] *I. B. Senderens*, Bull. Soc. chim. France (4) **3**, 828 (1908). — D. R. P. 85793, I. G. Farbenindustrie A. G. D. R. P. 372691, D. R. P. 408926, Farbwerke Höchst.

[3] *L. B. Arnold* und *G. B. Kistiakowsky*, J. chem. Physics **1**, 166 (1933). — *J. J. Schumacher*, Chemische Gasreaktionen, S. 215, 446ff. Dresden 1938.

Zur Messung der Temperatur wurde ein Eisen-Konstantan-Thermoelement benützt, das zwischen Ofen und Reaktionsrohr eingeführt wurde. An dem einen Ende schloß sich an das Reaktionsrohr ein *Stock*sches Ventil und ein Vorratsgefäß zur Aufnahme des Äthylenchlorids, am anderen Ende das Manometer, ein *Stock*sches Ventil und die Leitung zur Luftpumpe an. Die Verwendung der *Stock*schen Ventile erwies sich als notwendig, da die ganze Apparatur mit Heizdraht umwickelt werden mußte, um ein Kondensieren des Äthylenchlorids zu verhindern. Die Ausdehnung des Quecksilbers im Manometer durch diese Heizung wurde empirisch festgestellt und in den Versuchsergebnissen berücksichtigt. Das Äthylenchlorid wurde aus dem Vorratsgefäß durch Erwärmen mit einem Wasserbad übergetrieben.

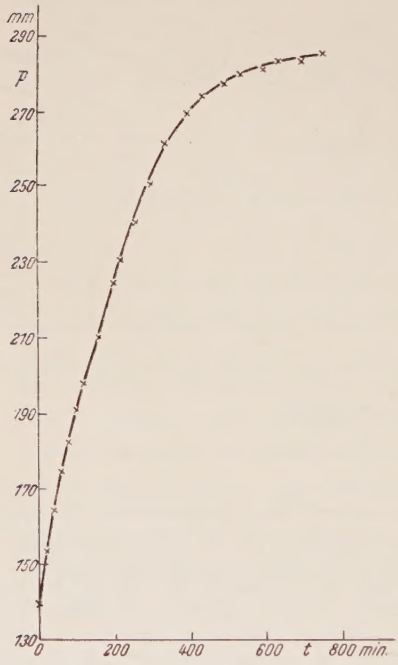


Abb. 1. Änderung des Druckes mit der Zeit bei 750° K.

Versuchsergebnisse.

Daß die Spaltung im wesentlichen nach Gl. (1) erfolgt, wurde durch Abpumpen der Reaktionsprodukte durch n/10-KOH und Zurücktitrieren der unverbrauchten Kalilauge bestätigt. Der theoretisch zu erwartende Druckanstieg auf das Doppelte wird etwas überschritten, wie aus der Abb. 1 ersichtlich ist. Die Geschwindigkeitskonstanten, nach der ersten Ordnung berechnet, ergeben bis zu 240 Minuten, das ist bis zu einem Umsatz von rund 70%, schöne Konstanz, während sie im weiteren Verlauf der Reaktion ansteigen. Für die weiteren Messungen wurde jeweils nur der Anfang der Reaktion gemessen und nach der ersten Ordnung ausgewertet. In der Tabelle 1 sind die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten bei den verschiedenen Versuchstemperaturen zusammengestellt.[4]

Tabelle 1.

T (°K)	$\bar{k}$ (min^{-1})	$\bar{k}$ (sec^{-1})
650	$3{,}89 \cdot 10^{-4}$	$6{,}48 \cdot 10^{-6}$
673	6,93	$1{,}15 \cdot 10^{-5}$
688	9,94	1,66
698	$1{,}98 \cdot 10^{-3}$	3,30
703	2,57	4,28
715	5,91	9,85

Trägt man den log k gegen $1/T$ auf, so erhält man nicht eine, sondern zwei Gerade mit einem Schnittpunkt bei 688° K (Abb. 2). Es überwiegt

[4] Versuchsdaten s. *R. Baldt*, Dissertation. Innsbruck. 1947.

demnach bei niedrigeren Temperaturen eine mit einer geringeren Aktivierungswärme verlaufende Wandreaktion, während bei Temperaturen über 688° K die Reaktion homogen ist. Die Aktivierungswärmen, aus der Steigung der Geraden berechnet, sind:

$$q_{\text{Wand}} = 28{,}1 \text{ kcal/Mol},$$

$$q_{\text{hom.}} = 64{,}5 \quad „ \quad „ .$$

Daraus berechnet sich für die Geschwindigkeitskonstante der homogenen Reaktion der Wert von

$$k = 4{,}97 \cdot 10^{15} \cdot e^{-64\,500/RT} \text{ (sec}^{-1}\text{)}. \tag{2}$$

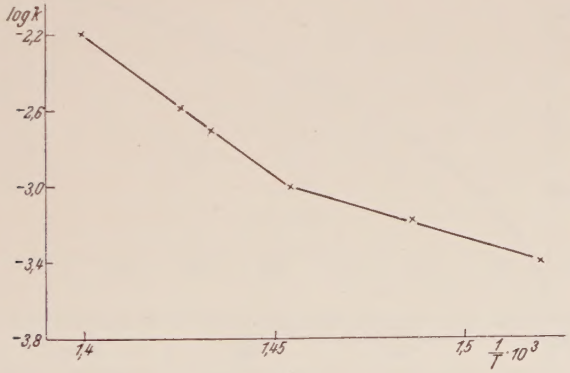


Abb. 2. Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke Temperatur.

Es wurde nun versucht, den Anteil der Wandreaktion für die Spaltung bei 703° K zu bestimmen, indem Glasröhrchen in das Reaktionsrohr eingebracht und dadurch die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen auf das Zehnfache erhöht wurde. Die Bestimmung gelang nicht, da sich das Vinylchlorid an den Glasröhrchen sofort polymerisierte und damit den Druckanstieg stark verminderte. Die Ergebnisse dieser Messung sind in der folgenden Tabelle 2 enthalten und in Abb. 3 aufgezeichnet.

Tabelle 2.

T	t	p	x	k_1
703	0	156,1		
	60	160,4	4,3	$2{,}44 \cdot 10^{-4}$
	120	162,7	6,6	2,06
	180	164,2	8,1	1,38
	350	166,6	10,5	1,05

(t = Zeit in Minuten, p = Druck, x = Druckzunahme, k_1 = Geschwindigkeitskonstante in min^{-1}.)

Das Reaktionsrohr und die Glasfüllung waren nach dem Versuch mit einem ziemlich starken weißen Belag von Polymerisat bedeckt. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß sich bei den Versuchen ohne Glasröhrchenfüllung nur sehr wenig Polymerisat bildete, das sich aber nicht im Innern des Reaktionsrohres als weißer Belag, sondern außerhalb des Ofens in Form von kleinen braunen Tröpfchen absetzte. Im Innern des Rohres schied sich nach längerer Dauer des Versuches nur etwas Kohlenstoff ab.

Erfolgt der Zerfall monomolekular, so muß nach unseren Vorstellungen über den Aktivierungsvorgang die Geschwindigkeitskonstante unterhalb eines bestimmten Druckes ihre Konstanz verlieren und absinken. Die

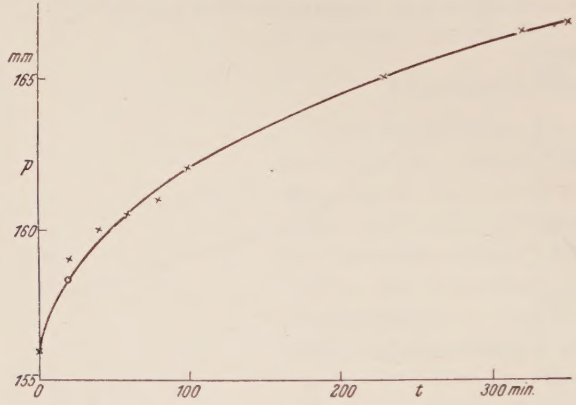


Abb. 3. Änderung des Druckes mit der Zeit bei stark vermehrter Oberfläche (T = 703° K).

Reaktion wurde daher bei 698° K bei verschiedenen Anfangsdrucken gemessen, die Versuchsergebnisse zeigt die Tabelle 3.

In der Abb. 4 ist die Geschwindigkeitskonstante gegen den Anfangsdruck aufgetragen, bei etwa 42 mm erreicht sie ihren halben Wert.

Tabelle 3.

Anfangsdruck (mm Hg)	k_1 (min^{-1})
44,2	$1{,}01 \cdot 10^{-3}$
52,5	1,15
82,5	1,92
163,9	1,98
400,2	1,94

Theoretisch wird der Abfall der Geschwindigkeitskonstanten am einfachsten durch die Theorie von *Lindemann-Hinshelwood* beschrieben.[5] Danach wird das Gleichgewicht zwischen aktiven und normalen Molekülen durch einen bimolekularen Aktivierungs- und Desaktivierungsprozeß hergestellt, der durch die statistische *Maxwell-Boltzmann*-Verteilung gegeben ist. Nach der Theorie können die aktivierten Moleküle mit der gleichen Wahrscheinlichkeit zerfallen, wenn sie nur eine Mindestenergie E besitzen, ganz gleich, um wieviel ihre tatsächliche Energie größer ist als

[5] *F. A. Lindemann*, Trans. Faraday Soc. **17**, 598 (1922). — *C. N. Hinshelwood*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **113**, 230 (1927).

E. Weiter wird angenommen, daß jeder Zusammenstoß eines aktiven mit einem normalen Molekül zur Desaktivierung führt. So lange dieser Zerfall gegenüber der Aktivierung nicht ins Gewicht fällt, erfolgt die Reaktion nach der ersten Ordnung. Es muß jedoch einen bestimmten Druck geben, bei welchem der bimolekulare Prozeß nicht mehr ausreicht, um die für die Gesamtreaktion nötige Anzahl von aktiven Molekülen zu liefern, die Reaktionsgeschwindigkeit fällt dann unterhalb dieses Druckes ab.[6, 7]

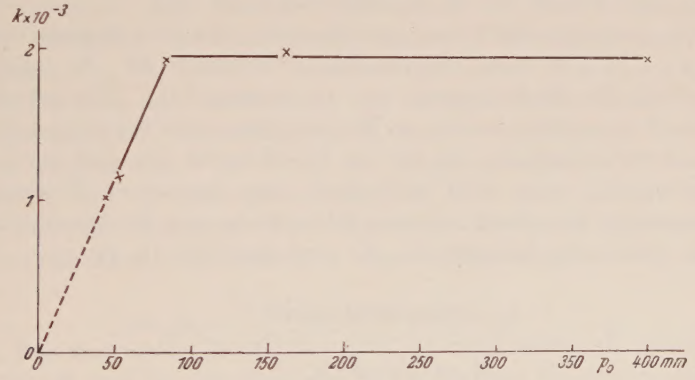


Abb. 4. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Anfangsdruck.

Ist k_∞ die Geschwindigkeitskonstante bei hohen Drucken, k die bei tiefen Drucken, p der zu k gehörige Druck, so ist

$$k = \frac{k_\infty}{1 + \beta/p}, \tag{3}$$

wenn

$$\beta = \frac{k_\infty \cdot \Gamma(s/2) \cdot \sqrt{M} \cdot (RT)^{\frac{s-1}{2}}}{N_L \cdot 4 \cdot \sqrt{\pi} \cdot d^2 \cdot E_o^{\frac{s-2}{2}}} \cdot e^{E_o/RT} \tag{4}$$

und

$$E_o = q + \frac{s-2}{2} \cdot RT, \tag{5}$$

worin Γ die Gammafunktion (für ganze Zahlen ist $\Gamma x = (x-1)!$), M das Molekulargewicht, N_L die *Loschmidt*sche Zahl, q die Aktivierungswärme, d der gaskinetische Durchmesser des Moleküls und s die inneren

[6] Eine Zusammenfassung dieser und der anderen Theorien über den monomolekularen Zerfall s. *F. Patat*, Z. Elektrochem. **42**, 85 (1936), der auch die folgenden Formeln entnommen sind.

[7] S. auch *H. J. Schumacher*, Chemische Gasreaktionen, Kap. VII. Dresden 1938.

Terme des Moleküls (bei *Schumacher* Quadratglieder genannt) sind. k_∞, p, k und q sind experimentell bestimmbar, d muß in den meisten Fällen abgeschätzt werden. Aus den Gl. (4), (5) und (3) kann man nun die wirksamen Freiheitsgrade berechnen.

Bei Einsetzen von $q = 64$ kcal/Mol und einem Durchmesser von 5,16 Å für das Äthylenchloridmolekül, wie er sich aus der Summe der Atombestände C—C = 1,56 Å und C—Cl = 1,8 Å ergibt,[8] errechnen sich 26 Quadratglieder = 13 wirksame Freiheitsgrade, die bei der Berechnung von k nach Gl. (3) zu berücksichtigen sind.

Die Maximalzahl aller Terme eines Moleküls, das aus i Atomen besteht, ist $2 \cdot (3\,i - 6) + 3$, beim Äthylenchlorid demnach 39. Es trägt also nur ein Teil aller Freiheitsgrade zur Aktivierung bei.[9] Wie jedoch von *H. Sachsse*[10] ausgeführt wurde, ist die Annahme einer begrenzten Anzahl wirksamer Freiheitsgrade, wie sie von *Hinshelwood* gefordert wird, dann nicht notwendig, wenn nicht jeder Stoß eines aktivierten Moleküls mit einem normalen zur Desaktivierung führt, wenn also die Desaktivierung mit einer Hemmung behaftet ist. Es wird dann die Gl. (4) zu

$$\beta = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{k_\infty \cdot \Gamma(s/2) \cdot \sqrt{M} \cdot (RT)^{\frac{s-1}{2}}}{N_L \cdot 4 \cdot \sqrt{\pi} \cdot d^2 \cdot E_0^{\frac{s-2}{2}}} \cdot e^{E_0/RT} \qquad (4\,a)$$

wenn α die „Desaktivierungsausbeute" ist. Bei Einsetzen sämtlicher Freiheitsgrade erhält man dann für das Äthylenchlorid für die Desaktivierungsausbeute $\alpha = 10^{-1{,}45}$, was etwa in derselben Größenordnung liegt wie die von *Sachsse* berechneten Werte.[11] Man kann danach annehmen, daß es sich bei dieser Reaktion tatsächlich nur um eine Hemmung der Desaktivierung handelt und daß sämtliche Freiheitsgrade an der Energieübertragung beteiligt sind.

Die Reaktionsprodukte wurden auf Vorhandensein von Acetylen, welches bei einer eventuellen Spaltung nach

$$C_2H_4Cl_2 = C_2H_2 + 2\,HCl \qquad (6)$$

auftreten müßte, geprüft. Dies geschah durch Absaugen über mit *Ilosvay*-Reagens getränkter Glaswolle nach einem Umsatz von etwa 60%. Weiter wurde auf Anwesenheit von freiem Chlor, das bei einer Spaltung nach

$$C_2H_4Cl_2 = C_2H_4 + Cl_2 \qquad (7)$$

zu erwarten wäre, durch Absaugen durch KJ-Stärke-Lösung geprüft. Beide Prüfungen fielen negativ aus.

Über die Möglichkeiten der Zersetzung von $C_2H_4Cl_2$ nach den Gl. (1),

[8] Die Werte sind aus *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen entnommen. [9] S. die Tabelle in *F. Patat*, l. c.

[10] Z. physik. Chem., Abt. B **31**, 87 (1936).

[11] l. c. Tabelle 5.

(6) und (7) haben *A. Sherman* und *C. E. Sun*[12] sowie *A. Sherman, Quimby* und *Sutherland*[13] nach der Methode von *Eyring*[14] Berechnungen angestellt und sind dabei zu folgenden Ergebnissen gekommen: Die Spaltung nach Gl. (7) würde eine Aktivierungsenergie von 80,4 kcal/Mol benötigen, also eine viel höhere als die von uns gefundene, d. h. sie würde erst bei noch höheren Temperaturen einsetzen. Die weiteren Berechnungen lassen den Schluß zu, daß wohl die entsprechenden J- und Br-Derivate in C_2H_4 und Halogen zerfallen, das 1,2-Dichloräthan jedoch nach Gl. (1) zu Vinylchlorid und Salzsäure. Allerdings sei ein Mechanismus mit freien Radikalen „etwas wahrscheinlicher" als die monomolekulare Reaktion.

Die Prüfung auf Anwesenheit von Reaktionsketten wurde nach der von *Hinshelwood*[15] vorgeschlagenen Methode vorgenommen. Dazu wurde NO in Mengen von 0 bis 17 mm bei einem Anfangsdruck von 160 mm zugesetzt, die Reaktionsgeschwindigkeit blieb jedoch innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Man kann daher annehmen, daß der Zerfall des Äthylenchlorids tatsächlich in monomolekularer Reaktion erfolgt.

Zusammenfassung.

1. Der thermische Zerfall des 1,2-Dichloräthans wurde zwischen 650 und 715° K und bei Drucken von 40 bis 400 mm Hg untersucht.

2. Die Zerfallsreaktion ist monomolekular, bis 680° K heterogen, darüber homogen.

3. Die Aktivierungsenergie für die Wandreaktion ist 28, für die homogene Reaktion 64 kcal/Mol. Für die Geschwindigkeitskonstante der homogenen Reaktion bei hohen Drucken (über 80 mm) ergibt sich ein Wert von $k = 4{,}97 \cdot 10^{15} \cdot e^{-64\,500/RT}$ (sec^{-1}).

4. Die Geschwindigkeitskonstante sinkt bei Drucken unter 80 mm Hg ab, zu ihrer Berechnung sind in diesem Gebiet nach *Hinshelwood* 26 Quadratglieder = 13 „wirksame Freiheitsgrade" zu berücksichtigen. Bei Einsetzen aller möglichen Freiheitsgrade (19) ergibt sich für die Desaktivierungsausbeute der Wert $\alpha = 10^{-1{,}45}$.

5. Zusatz von NO änderte die Reaktionsgeschwindigkeit nicht. Nach *Hinshelwood* kann man daraus auf die Abwesenheit von Reaktionsketten schließen.

Die Anregung zu dieser Arbeit ging von Herrn Prof. Dr. *Franz Patat* aus, dem wir für seine wertvollen Hinweise bei der Durchführung und Auswertung der Versuche auch an dieser Stelle danken möchten.

[12] J. Amer. chem. Soc. **56**, 1096 (1934).
[13] J. chem. Physics **4**, 732 (1936). [14] J. Amer. chem. Soc. **53**, 2537 (1931).
[15] *L. A. K. Staveley* und *C. N. Hinshelwood*, J. chem. Soc. London **188**, 12 (1936).

Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen.

XVII. Mitteilung: Über die Härtung mit Hexamethylentetramin III.

Von

A. Zinke, G. Zigeuner und **G. Weiss.** Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 28. Juni 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Durch Untersuchung der Härtungsreaktion von polyreaktiven Phenolen mit Hexa unter Erfassung der flüchtigen Härtungsprodukte und durch entsprechende Modellversuche mit Phenolen, die nur eine reaktionsfähige Kernstelle aufweisen, konnten *A. Zinke*[1] und Mitarbeiter zeigen, daß bei diesen Härtungsprozessen primär N-haltige Produkte entstehen, in denen Phenolkerne durch Dimethylen-aminobrücken verknüpft sind.

So liefert das asymmetrische m-Xylenol (I) beim Erhitzen mit Hexa im Rohr 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-dibenzylamin (II). Bei der thermischen Härtung entsteht aus dieser Verbindung unter Abspaltung von Ammoniak, Methylamin und Mesitol stickstofffreies Tetramethylxanthen. Härtet man unter Zusatz von m-Xylenol (I), so bildet sich unter Entbindung von Ammoniak 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyldiphenylmethan.

Weniger eindeutig waren die Ergebnisse der Versuchsreihe mit dem 2,6-Dimethylphenol (III). Dieses liefert beim Erhitzen mit geringen Mengen Hexa ein schön kristallisiertes Reaktionsprodukt, das einen hohen Gehalt an Stickstoff aufweist. Durch Behandeln mit Schwefelsäure bzw. mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure tritt eine Spaltung dieser Verbindung unter Bildung gut kristallisierender Produkte ein, die *Zinke* und *Pucher*[1] auf Grund der Ergebnisse der Elementaranalysen

[1] *A. Zinke, F. Hanus* und *H. Pichelmayer*, Mh. Chem. **78**, 311 (1947). — *A. Zinke* und *St. Pucher*, Mh. Chem. **79**, 26 (1948).

als Derivate des 4,4′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-dibenzylamins ansahen. Die genannten Autoren betonen aber in ihrer Veröffentlichung, daß diese Auffassung nicht einwandfrei gesichert sei.

Zinke und *Pucher*[1] stellten für das primär entstehende, stickstoffreiche Reaktionsprodukt die vorläufige Formel IV auf. Eine Verbindung dieser Art könnte sich durch Vereinigung von 3 Mol. Xylenol III mit 1 Mol. Hexa unter Aufspaltung des Hexaringes bilden. Die Analysenresultate stimmen aber mit dieser Annahme wenig befriedigend überein.

Die Aufklärung der Zusammensetzung und der Struktur des stickstoffreichen Kondensationsproduktes scheint uns aber für die Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenolen mit Hexa von ausschlaggebender Bedeutung zu sein. Wir hielten es daher für notwendig, die Versuche von *Zinke* und *Pucher* nachzuprüfen und sie durch weiteres experimentelles Material zu ergänzen. Wie wir zunächst feststellen konnten, entsteht die stickstoffreiche Verbindung nicht nur beim trockenen Erhitzen von Hexa mit m-Xylenol III, sondern auch bei der Einwirkung der Komponenten in Lösungsmitteln, wie siedendem Xylenol. Die sorgfältig gereinigte Verbindung wurde neuerdings analysiert. Besonders die Werte der Stickstoffbestimmungen zeigen, daß das Produkt stickstoffreicher sein muß, als der Formel IV von *Zinke* und *Pucher* entspricht. Die Analysenwerte führten uns zur Annahme, daß in der stickstoffreichen Verbindung ein Additionsprodukt VI eines Trioxy-hexamethyl-tribenzylamins (V, R = H) mit Hexa vorliegt. Mit dieser Auffassung stimmt auch überein, daß die Verbindung mit Salicylsäure und konz. Schwefelsäure die für Hexa charakteristische, karminrote Färbung[2] gibt. Auch die Ergebnisse unserer Untersuchungen der Umsetzungsprodukte sprechen für sie.

Wie früher erwähnt, tritt beim Kochen des stickstoffreichen Kondensationsproduktes mit verd. Schwefelsäure eine Zersetzung unter Abspaltung von Formaldehyd und Ammoniak ein. Beim Erkalten scheiden sich aus der Reaktionsflüssigkeit weiße Nadeln eines schwefelsauren Salzes aus, das der Analyse nach dem schwefelsauren Salz eines Trioxy-hexamethyl-tribenzylamins (Va) entspricht. Das Salz kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser, das durch Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° entfernt werden kann. Durch Kochen des schwefelsauren Salzes mit Essigsäureanhydrid im Überschuß und Schütteln der erkalteten Lösung mit wäßriger Natriumkarbonatlösung läßt sich eine Acetylverbindung gewinnen, die durch Umkristallisieren aus verd. Alkohol in schönen weißen Plättchen mit dem Schmp. 143 bis 144° erhalten wird. Sie ist mit der von *Zinke* und *Pucher*[1] beschriebenen

[2] *P. Carles*, Chem. Zbl. **1916 II**, 111.

identisch, der höhere Schmelzpunkt zeigt aber, daß sie nunmehr in reinerem Zustande vorliegt. In kalter wäßriger Natronlauge ist sie unlöslich, ihre Analysenwerte stimmen mit den für ein Triacetyltrioxy-hexamethyl-tribenzylamin (Vb) berechneten gut überein.

Durch Umsetzung des schwefelsauren Salzes mit wäßriger Bariumnitratlösung bzw. mit Pikrinsäure konnten wir ein salpetersaures Salz bzw. ein Pikrat darstellen, deren Analysen ebenfalls bestätigen, daß sie Derivate eines Trioxy-hexamethyl-tribenzylamins (Vc und Vd) sind. Leider gelang es bisher nicht, die freie Base in reinem Zustand zu erhalten. Um aber ihre Struktur zu sichern, stellten wir sie auf folgendem Wege synthetisch dar. Das Pseudochlorid VII wurde in Lösung in Benzol mit trockenem Ammoniak — in Analogie zu ähnlichen Synthesen *K. v. Auwers*[3] — umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt, das wir bisher auch nicht zur Kristallisation bringen konnten, gibt aber mit Hexa ein stickstoffreiches, schön kristallisierendes Additionsprodukt, das sich durch seinen Schmelzpunkt, den Mischschmelzpunkt, durch die Kristallform und die Eigenschaften als identisch erwies mit der durch Erhitzen von m-Xylenol III mit Hexa entstehenden Verbindung VI. Durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure wird es in das oben beschriebene schwefelsaure Salz Va verwandelt. Auch die durch Neutralisieren einer wäßrigen Lösung des oben beschriebenen schwefelsauren Salzes Va mit Natriumbikarbonat erhältliche freie Base V (R = H) gibt beim Behandeln mit wäßriger Hexalösung das stickstoffreiche Additionsprodukt (VI) wieder. Die Ergebnisse dieser Versuche beweisen demnach die Richtigkeit unserer Annahme, daß das stickstoffreiche Kondensationsprodukt des viz. m-Xylenols III mit Hexa eine Additionsverbindung VI des Trioxy-hexamethyl-tribenzylamins V (R = H) mit Hexa ist.

Mit diesem Ergebnis ist aber der früher erhaltene Befund, daß das stickstoffreiche Reaktionsprodukt aus Xylenol III und Hexa beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 3 Mol. Ammoniak abspaltet, nicht vereinbar. Neuerlich sorgfältig durchgeführte Bestimmungen zeigen aber, daß der seinerzeit erhaltene Wert nicht zutrifft. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure werden in Übereinstimmung mit der neuen Formel VI 4 Mol. Ammoniak unter Bildung von V b abgespalten.

Diese Feststellungen sind für die Deutung des Ablaufes des Härtungsprozesses von Phenolen mit Hexa von einiger Wichtigkeit. Wie *Zinke* und *Mitarbeiter* zeigen konnten, bilden sich bei der Härtung von Phenolen mit Hexa in einer Primärreaktion zunächst stickstoffhaltige Kondensationsprodukte. Durch die Ergebnisse der Arbeiten von *Zinke* und *Pucher* und durch die von uns nunmehr erfolgte Aufklärung der Struktur des stickstoffreichen Kondensationsproduktes von m-Xylenol III mit Hexa

[3] Liebigs Ann. Chem. **344**, 93 (1906).

scheint erwiesen, daß die stickstoffhaltigen Primärprodukte der Härtung von Phenolen mit Hexa Dibenzyl- bzw. Tribenzyl-aminobrücken enthalten müssen. Diese Zwischenprodukte entsprechen den bei der Härtung von Resolen als primäre Reaktionsprodukte auftretenden Polybenzyläthern.[4] Ähnlich wie sich bei diesen die o- und die p-ständigen reaktiven Kernstellen verschieden verhalten, dürfte dies auch bei der Härtung mit Hexa der Fall sein. Die zum phenolischen Hydroxyl o-ständigen reaktiven Kernstellen scheinen mit Hexa vorwiegend unter Ausbildung von Dibenzyl-aminoketten zu reagieren, während offenbar die p-Stellung sich vorwiegend unter Ausbildung von Tribenzylaminobrücken umsetzt. Die Dimethylen-aminobrücken scheinen auch beständiger zu sein als die Trimethylen-aminobrücken.

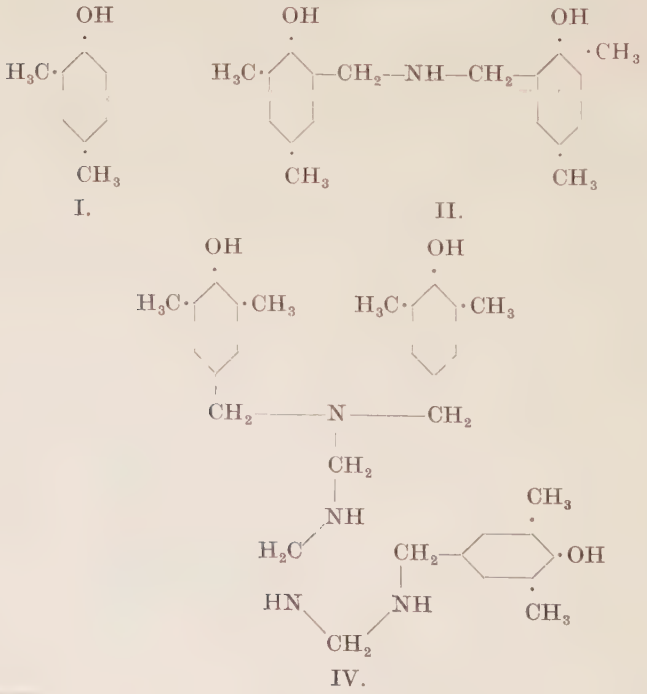
Diese Resultate unserer Untersuchungen stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen einiger schon in der Literatur vorliegenden Arbeiten. So haben *J. C. Duff* und *E. J. Bills*[5] durch Umsetzung des p-Nitrophenols mit Hexa in wäßriger Lösung und nachträgliche Reduktion des primären Reaktionsproduktes ein Diaminodioxydibenzylamin erhalten. *Taddae Shono*[6] erhielt bei Umsetzung von Phenol mit Formaldehyd und Ammoniak bei 50° das 2,2′-Dioxydibenzylamin. *D. Marotta* und *M. E. Alessandrini*[7] isolierten aus den Umsetzungsprodukten von β-Naphthol mit Hexa in essigsaurem Medium ein Trioxytrinaphthyltrimethylamin. Im übrigen zeigen auch die Arbeiten von *Duff*[5] und Mitarbeitern, daß der Angriff von Phenolen an den Methylenbrücken des Hexas erfolgt. Diese Autoren benützen diese Reaktion zur Darstellung von o-Oxyaldehyden auf dem Weg über primär sich bildende Azomethine.

Nach den Untersuchungen von *Zinke* und *Hanus*[1] entstehen aus den stickstoffhaltigen Zwischenprodukten der Hexahärtung durch weiteres Erhitzen mit Phenolen stickstofffreie Endprodukte. Wie *Zinke* und *Pucher* gezeigt haben, ist diese Reaktion beim Dibenzylamin II verbunden mit einer Abspaltung des Stickstoffs in Form von Ammoniak und Ausbildung einer Methylenbrücke. Das von uns aus Xylenol III und Hexa isolierte Tribenzylamino-derivat V, R = H, müßte in ähnlicher Weise reagieren, wenn die Auffassung zutreffen soll, daß in den stickstofffreien, durch Härtung mit Hexa dargestellten Harzen die Phenolkerne ausschließlich durch Methylenbrücken verknüpft sind. Um diese Auffassung zu prüfen, führten wir einige diesbezügliche Versuche durch. Da wir die Tribenzylaminbase V, R = H, bisher in reinem Zustand nicht isolieren konnten, führten wir die Versuche in der Weise durch, daß wir eine innige Mischung des schwefel-

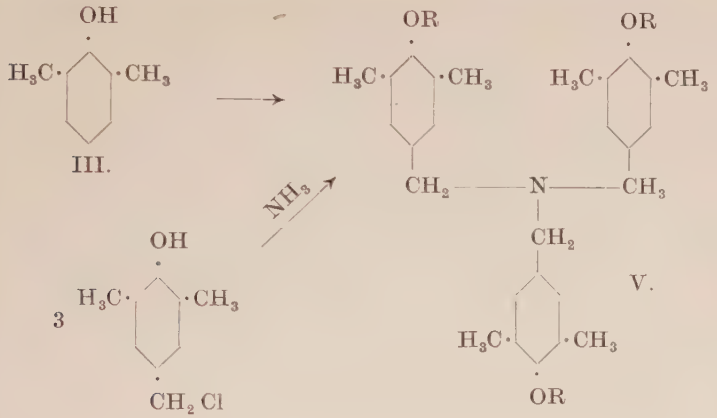
[4] *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Wiener Chemiker-Ztg. **47**, 151 (1944).
[5] J. chem. Soc. London **1934**, 1305.
[6] Chem. Zbl. **1929 II**, 1543.
[7] Chem. Zbl. **1932 I**, 1787.

sauren Salzes (V b) mit der berechneten Menge Natriumcarbonat für sich bzw. mit der dreifachmolaren Menge vic. m-Xylenol (III) erhitzten. Die Ergebnisse dieser Versuche stehen mit unseren Voraussagen in Einklang. Beim Erhitzen eines innigen Gemenges des Salzes V b mit der berechneten Menge wasserfreiem Natriumcarbonat bildet sich unter Abspaltung von Methylamin und vielleicht auch von Mesitol oder vic. m-Xylenol III die Diphenylmethanverbindung VIII. Die Ausbeuten sind in diesem Falle allerdings mäßig, die Diphenylmethanverbindung ist schwer zu reinigen, da färbende Nebenprodukte beigemengt sind. Wie zu erwarten, verläuft die Reaktion unter Zusatz der dreifachmolaren Menge vic. m-Xylenols III wesentlich glatter. Die Ausbeute an Diphenylmethanderivat VIII ist dann befriedigend. Diese Befunde beweisen wohl einwandfrei, daß das Tribenzylamin V, R = H, bei der weiteren Härtung für sich oder besonders gut mit der entsprechenden Menge Xylenol III unter Ausbildung von Methylenbrücken und Abspaltung von Methylamin oder Ammoniak weiter reagiert. Damit stimmt auch überein, daß sich, wie *Zinke* und *Ziegler*[8] zeigten, beim Erhitzen von

Formelübersicht.

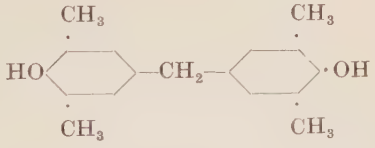


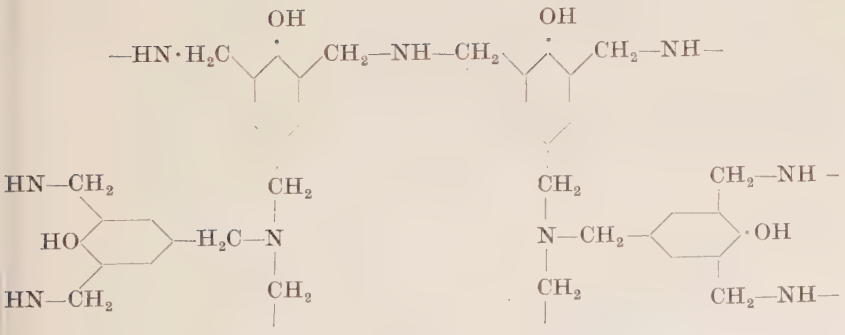
[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 264 (1944).



V, (R = H)
Va = V (R = H) + H_2SO_4
Vb = V (R = $\cdot COCH_3$)
Vc = V (R = H) + HNO_3
Vd = V (R = H) + $C_6H_2 \cdot OH\,(NO_2)_3$
VI = V (R = H) + $(CH_2)_6N_4$

für sich bzw. mit III erhitzt;





vic. m-Xylenol III mit Hexa im Verhältnis 5 : 1,8 in der Bombe auf 160° direkt das Diphenylmethanderivat VIII bildet.

Durch die von uns erhaltenen Ergebnisse dürfte der Verlauf der Härtungsreaktion von Phenolen mit Hexa aufgeklärt sein. Bei der Hexahärtung bilden sich, wie zusammenfassend nochmals gesagt werden soll, zunächst stickstoffhaltige Zwischenprodukte, bei denen die Phenolbausteine durch Dimethylamino- bzw. Trimethylenamino-brücken verbunden sind (IX). Bei Anwendung genügender Mengen Phenol und Einhaltung entsprechender Temperaturen entstehen stickstofffreie Harze. Diese Sekundärreaktion erfolgt unter Abspaltung des Stickstoffs als Ammoniak bzw. Methylamin und Ausbildung von Methylenbrücken. Die ausgehärteten Harze sind demnach Produkte, in denen die Verknüpfung der Phenolkerne, wenn man von Nebenreaktionen absieht, ausschließlich durch Methylene erfolgt.

Durch Härtung mit Hexa gewonnene Harze und Härtungsprodukte von Resolen müssen sich demnach im Bauprinzip unterscheiden, denn bei der Härtung von Resolen sind, wie die Arbeiten von *H. v. Euler* und Mitarbeitern, von *K. Hultzsch* und von *A. Zinke*[4] und Mitarbeitern beweisen, mehrere verschiedene Sekundärreaktionen möglich.

Daher bilden sich bei letzteren nicht nur Methylenbrücken aus, die Verknüpfung der Phenolkerne kann auch in anderer Art erfolgen.

Experimenteller Teil.

Kondensationsprodukt VI.

A. Aus 2,6-Dimethylphenol (III) und Hexa. 2 g Dimethylphenol (III) wurden mit 4,5 g Hexa verrieben, wobei eine gelbliche Masse von honigartiger Konsistenz entsteht. Die Mischung wurde im Ölbad 2 bis 3 Stunden auf 120 bis 130 (Badtemp.) erhitzt. Die erkaltete, feste Schmelze wurde mit etwa 200 ccm Wasser zur Entfernung von nicht in Reaktion getretenem Hexa verrieben und das Unlösliche nach dem Trocknen abwechselnd aus Alkohol und Toluol umkristallisiert. Weiße derbe Kristalle, Schmp. 177,5 bis 178,5° (u. Braunfärbung).

$C_{33}H_{45}O_3N_5$ (559,73). Ber. C 70,81, H 8,10, N 12,51.

Gef. C 70,70, 70,98, H 8,20, 7,98, N 12,53, 12,69.

Die gleiche Verbindung entsteht bei 1- bis 2stündigem Kochen von 0,45 g Dimethylphenol (III) mit 1 g Hexa in 5 ccm Xylol. Die Lösung färbt sich gelb, es entweicht Ammoniak und Methylamin. Beim Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt in weißen Kristallen ab, die, wie früher angegeben, gereinigt werden können. Durch Kochen mit verd. Schwefelsäure bildet sich unter Abspaltung von Ammoniak und Formaldehyd das schwefelsaure Salz Va, das sich beim Erkalten der Flüssigkeit in weißen Nadeln abscheidet.

B. Aus dem Pseudochlorid VII durch Einwirkung von Ammoniak. 0,05 g 4-Oxy-3,5-dimethylbenzylalkohol werden in 2 bis 3 ccm Benzol gelöst und durch Einleiten von Chlorwasserstoff bis zur Sättigung in das Pseudochlorid (VII) verwandelt.

Die Lösung wurde durch ein trockenes Filter filtriert und zur Entfernung des Chlorwasserstoffs im Vak. zunächst auf ein Drittel des Volumens eingeengt. Dann wurde in die mit 50 ccm Benzol verdünnte Lösung unter häufigem Schütteln trockenes Ammoniakgas eingeleitet, wobei sich als Nebenprodukt etwas Chinonmethid abscheidet. Durch $^1/_2$stündiges Schütteln der filtrierten und mit Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit schied sich das oben erwähnte schwefelsaure Salz (V a) ab, das durch Umkristallisieren aus mit verd. Schwefelsäure angesäuertem Wasser in weißen Nadeln vom Schmp. 181 bis 182° erhalten wurde.

Analyse des bei 100° im Vak. über P_2O_5 getrockneten Salzes Va:

$C_{27}H_{35}O_7NS$ (517,62). Ber. C 62,65, H 6,81, N 2,71.

Gef. C 63,00, H 6,79, N 2,83.

Zur Gewinnung des synthetischen Kondensationsproduktes VI wurden 2,5 g des nach Vorschrift B gewonnenen Sulfats in Wasser gelöst und mit Natriumbicarbonatlösung bis zur Abscheidung der freien Base V, R = H (weiße amorphe Fällung), versetzt. Der Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und eine Lösung von 0,8 g Hexa in Wasser zugefügt. Nach etwa 1stündigem Stehen schieden sich weiße, rhombische Kristalle ab, die durch Umkristallisieren aus siedendem Toluol gereinigt wurden. Der Schmp. des so gewonnenen Produktes lag bei 178°. Der Mischschmp. mit der nach A dargestellten Verbindung zeigte keine Depression.

C. Rückverwandlung der aus dem schwefelsauren Salz — dargestellt nach der Vorschrift A — gewonnenen Base in das Additionsprodukt VI. 1 g des schwefelsauren Salzes vom Versuch A wurde wie unter B beschrieben, in wäßriger Lösung mit Natriumbicarbonatlösung versetzt und die freie Base abgeschieden. Die alkohol. Lösung wurde mit einem kleinen Überschuß einer wäßrigen Hexalösung versetzt und die nach 1stündigem Stehen abgeschiedenen weißen, rhombischen Kristalle durch Umkristallisieren aus Toluol gereinigt. Schmp. und Mischschmp. mit dem Produkt vom Versuch A: 178°.

$C_{33}H_{45}O_3N_5$ (559,73). Ber. N 12,51. Gef. N 12,43.

Härtung der Tribenzylaminbase V, R = H.

1. Durch Erhitzen für sich. 1 g des schwefelsauren Salzes V a wurde mit der berechneten Menge wasserfreiem Natriumcarbonat (0,205 g) innig verrieben und die Mischung 4 bis 5 Stunden im Ölbad auf 160 bis 170° (Badtemp.) erhitzt. Es entweicht Ammoniak und Methylamin.

Die braungelbe, beim Abkühlen feste Schmelze wurde zur Reinigung mehrmals aus siedendem Benzol umkristallisiert. Kleine, fast weiße Kriställchen mit dem Schmp. 175°. Der Mischschmp. mit reinem 4,4'-Dioxy-3,5,3',5-tetramethyldiphenylmethan (VIII) zeigte keine Depression.

2. Durch Erhitzen mit Dimethylphenol III. Eine innige Mischung von 1 g des schwefelsauren Salzes V a mit 0,205 g wasserfreiem Natriumcarbonat und 0,708 g 2,6-Dimethylphenol wurde im Rohr 2 Stunden auf 160° erhitzt. Durch Umkristallisieren des Reaktionsproduktes aus siedendem Benzol wurden weiße Kristalle mit dem Schmp. 175° erhalten. Der Mischschmp. mit der Diphenylmethanverbindung VIII ergab keine Depression.

$C_{17}H_{20}O_2$. Ber. C 79,68, H 7,81. Gef. C 79,63, H 7,88.

Schwefelsaures Salz des Trioxy-hexamethyl-tribenzylamins (V a). Zur Darstellung dieses Salzes wurden 0,5 g der Verbindung VI mit 200 ccm verd. Schwefelsäure 1 Stunde zum Sieden erhitzt, wobei Ammoniak und Formaldehyd abgespalten werden. Beim Erkalten der heiß filtrierten Lösung scheiden sich lange weiße Nadeln ab, die durch Umkristallisieren aus mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gereinigt wurden. Schmp. 181 bis 182° u. Braunfärbung. Das an der Luft getrocknete Salz enthält 1 Mol. Kristallwasser.

$C_{27}H_{35}O_7NS + 1\,H_2O$. Ber. H_2O 4,96. Gef. H_2O 4,77.

Analyse der bei 100° im Vak. über P_2O_5 getrockneten Substanz:

$C_{27}H_{35}O_7NS$. Ber. C 62,65, H 6,82, N 2,71.

Gef. C 62,66, H 6,86, N 2,81.

Das bei der Darstellung des schwefelsauren Salzes abgespaltene Ammoniak wurde quantitativ in einer Mikro-*Kjeldahl*-Apparatur bestimmt.

6,218 mg Substanz verbrauchten 4,455 ccm n/100 HCl,

7,738 mg Substanz verbrauchten 5,49 ccm n/100 HCl.

$C_{33}H_{45}O_3N_5$. Ber. (für 4 NH_3). 12,18. Gef. 12,20, 12,08.

Triacetat des 4,4',4''-Trioxy-3,5,3',5',3'',5''-hexamethyl-tribenzylamins (V b). 0,5 g des schwefelsauren Salzes V a wurden mit 15 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure unter Rückfluß 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Die dunkelgelb gefärbte Lösung wird nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und durch Zugabe von festem Natriumcarbonat neutralisiert. Die Acetylverbindung schied sich in weißen Flocken aus und wurde durch wiederholtes Umkristallisieren aus siedendem Alkohol gereinigt. Weiße Plättchen, Schmp. 143°.

$C_{33}H_{39}O_6N$ (545,65). Ber. C 72,63, H 7,20, N 2,57.

Gef. C 72,56, H 7,43, N 2,67.

Salpetersaures Salz der Tribenzylaminbase Vc. Eine wäßrige Lösung von 1,9 g des schwefelsauren Salzes Va wurde mit der äquimolaren Menge einer Bariumnitratlösung tropfenweise unter Schütteln versetzt. Aus der kurz aufgekochten und filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten weiße Kriställchen ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 171 bis 172° (Rötlichfärbung der Schmelze) schmelzen.

$C_{27}H_{34}O_6N_2$ (482,56). Ber. C 67,20, H 7,10, N 5,80.

Gef. C 66,43, H 7,00, N 5,96.

Pikrinsäureverbindung (Vd) der Tribenzylaminbase V, R=H. Eine wäßrige Lösung von 0,5 g des schwefelsauren Salzes Va wurde mit einer wäßrigen Pikrinsäurelösung versetzt; es fiel ein feinkristalliner, gelber Niederschlag aus. Zur Reinigung wurde die Verbindung aus siedendem Benzol umkristallisiert. Gelbe, derbe Kristalle, die sich ober 100° zersetzen. Die bei mäßiger Temp. getrocknete Verbindung enthält, wie die Analyse zeigt, 1 Mol. Kristallbenzol, das wegen der leichten Zersetzbarkeit nicht entfernt werden kann.

$C_{33}H_{36}O_{10}N_4 + C_6H_6$ (726,36). Ber. C 64,43, H 5,83, N 7,72.

Gef. C 64,10, H 5,87, N 7,91.

Über die Oxydation des Brenzcatechins zu Muconsäure.

Von

A. Wacek und R. Fiedler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien, Organische Abteilung und Abteilung für Chemie des Holzes.

(Eingelangt am 30. Juni 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Die oxydative Spaltung von Benzol ist ein Vorgang, der schon frühzeitig untersucht wurde. Bei den ältesten Versuchen wurden neben ganz niedermolekularen Abbauprodukten, wie CO_2 und Oxalsäure, etwas Phenol erhalten, daneben aber auch aliphatische Verbindungen, die wie Maleinsäure bzw. Fumarsäure noch einen größeren Teil des Kohlenstoffgerüstes enthalten. Eine oxydative Spaltung des Ringes unter Erhaltung der gesamten Kohlenstoffkette war ursprünglich nur auf biologischem Wege gelungen,[1] wobei im Harn von Hunden und Kaninchen, denen Benzol verfüttert wurde, Muconsäure nachgewiesen werden konnte. *Böeseken* und Mitarbeiter[2] waren die ersten, die die Darstellung dieser Säure durch direkte Oxydation des Benzolringes versuchten und denen, namentlich unter Verwendung von Peressigsäure, die Darstellung gelang. Sie bemühten sich auch, den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Das Benzol selbst konnte zwar auch unter diesen Bedingungen nicht oder zumindest nicht zu faßbaren Mengen von Muconsäure abgebaut werden;[3] dies gelang aber, wenn eine Hydroxylgruppe im Benzolkern vorhanden war.

Im Gegensatz dazu tritt auch bei unsubstituiertem Naphthalin durch Peressigsäure glatt eine Sprengung des einen Ringes ein, wie *J. Böeseken* und *G. Slooff*[3] schon einige Jahre vorher feststellen konnten. Hier tritt als Zwischenprodukt offenbar o-Naphthochinon auf, da dieses unter gleichen Bedingungen quantitativ zu Allozimt-o-carbonsäure

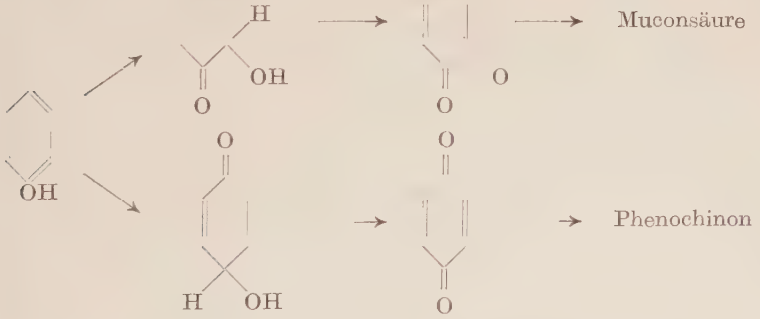
[1] *M. Jaffé*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **62**, 58 (1909).

[2] *J. Böeseken* und *R. Engelberts*, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **34**, 1292 (1931); *J. Böeseken*, ebenda **35**, 750 (1932).

[3] *J. Böeseken* und *G. Sloff*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **49**, 100 (1930).

abgebaut wird.[4] Da sich o-Benzochinon durch Peressigsäure zu Muconsäure oxydieren ließ,[5] vermuteten *J. Böeseken* und *R. Engelberts* auch für den Fall des Phenols, daß der Weg zur Muconsäure über das o-Chinon führe.

Aus Phenol erhielten sie ungefähr zu gleichen Teilen Muconsäure und Phenochinon, wobei sie zirka 80% des Phenols in den Spaltstücken wiederfanden. Sie nahmen zuerst an, daß das Phenol teils zu Brenzcatechin, teils zu Hydrochinon oxydiert wird. Aus dem ersten entstünde Muconsäure, aus dem letzteren Chinon, das mit noch vorhandenem Phenol zu Phenochinon zusammentritt. Dieses ist gegen weitere Angriffe (ebenso wie Chinhydron) viel resistenter und wird daher als solches gefunden. Erst bei intensiver Einwirkung wird daraus Fumarsäure gebildet. Es müßte also aus Brenzcatechin eine viel bessere Ausbeute an Muconsäure erzielbar sein als aus Phenol. Als die Autoren dies überprüften, wurde aber eine viel schlechtere erhalten, da ein Großteil des Brenzcatechins bis zu CO_2 abgebaut wurde. Sie schlossen daraus, daß als Zwischenprodukt bei der Phenoloxydation kein Brenzcatechin auftritt und ziehen folgenden Reaktionsverlauf in Betracht:



Ein weiterer Grund, von der Annahme der Dioxy-Zwischenverbindung abzugehen, war das Ausbleiben der Chinhydronbildung bei der Oxydation des Phenols, die nach der Meinung *Böesekens* nach einer teilweise erfolgten o-Oxydation auftreten müßte. Wahrscheinlich verläuft aber die Oxydation von Hydrochinon zu Chinon so viel rascher als die Oxydation von Phenol zu Hydrochinon, daß praktisch niemals eine zur Bildung von Chinhydron ausreichende Menge Hydrochinon vorhanden ist, diese vielmehr sofort zu Chinon übergeht. Anders natürlich, wenn man von Hydrochinon

[4] *J. Böeseken, Lichtenbelt* und *van Marlen*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **30**, 146 (1911). — *J. Böeseken* und *G. Sloff*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **49**, 91 (1930).

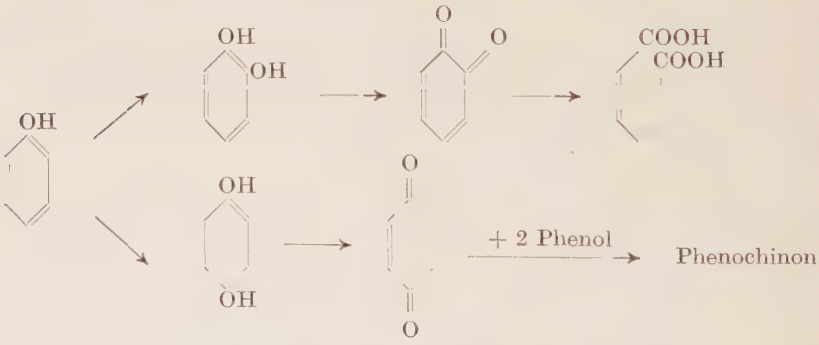
[5] *J. Böeseken* und *G. Sloff*, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **32**, 1043 (1929).

ausgeht, denn dann bildet sich durch die erste entstandene Menge p-Chinon sogleich auch Chinhydron.

Um der störenden Oxydation in p-Stellung auszuweichen, wählten *Böeseken* und Mitarbeiter[6] p-substituierte Phenole als Ausgangsprodukt. Doch Versuche mit p-Kresol und p-Chlorphenol ergaben nur unbedeutende Ausbeuten an β-substituierter Muconsäure.

A. v. Wacek und *A. v. Bezard*[7] fanden vor einiger Zeit, daß bei der Behandlung von Salicylaldehyd mit Peressigsäure Muconsäure entsteht. In diesem Fall waren als Zwischenprodukte Brenzcatechin bzw. dessen Formylester aufgetreten. Nur bei sorgfältiger Ausschaltung von Feuchtigkeitsspuren konnte der sehr leicht verseifbare Ester in guter Ausbeute erhalten werden, wobei dann die Bildung der Muconsäure ganz unterdrückt wird. Hier war also gerade die Entstehung von Brenzcatechin für die Bildung von Muconsäure maßgebend, was dem Befund *Böesekens* widerspricht. Wir untersuchten daher neuerlich den Abbau von Brenzcatechin.

Schon bei den ersten Versuchen stellte es sich heraus, daß die Ausbeuten an Muconsäure aus Brenzcatechin nicht nur größer waren als sie von *Böeseken* angegeben wurden, sondern auch die durch Phenoloxydation erhaltenen übertrafen. Somit schien es also doch möglich, daß die Oxydation des Phenols, wie ursprünglich angenommen, über die Dioxyverbindung als Zwischenprodukt zwischen Phenol und o-Chinon verläuft.



Brenzcatechin unterliegt nicht merklich der Oxydation in p-Stellung, da die oxydative Aufspaltung des Ringes rascher verläuft als der Angriff in dieser Stellung. Für die Herstellung der Muconsäure hat es den Vorteil, daß es für die Oxydation nur zwei Mole Peressigsäure verbraucht, während Phenol deren drei benötigt.

Eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute kann durch Zusatz von Katalysatoren erzielt werden, wozu sich die Acetate der Elemente

[6] *J. Böeseken* und *C. F. Metz*. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54**, 345 (1935).
[7] *A. v. Wacek* und *A. v. Bézard*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 845 (1941).

der Eisengruppe, besonders Kobaltacetat, eignen. Es konnte dadurch die Ausbeute von 45 bis 50% d. Th. leicht auf 70%, in manchen Fällen auf über 80% gesteigert werden. Die Versuchsbedingungen müssen allerdings sehr genau eingehalten werden, da die Reaktion gegen geringfügige Abänderungen sehr empfindlich ist.

Auch bei der Oxydation von Phenol läßt sich durch Katalysatorzusatz die Ausbeute an Muconsäure erhöhen, doch ist hier der Unterschied viel geringer (von 36% d. Th. auf 45%).

Der Widerspruch mit den Ergebnissen *Böesekens* bei der Oxydation von Brenzcatechin läßt sich vermutlich darauf zurückführen, daß seine Oxydationsansätze nicht mit äquivalenten Mengen von Peressigsäure durchgeführt wurden.

Bei einem ersten Versuch (s. Fußnote 2, S. 752) mit Brenzcatechin wurden 37% Peressigsäure (10%ige) zu wenig verwendet, bei den Versuchen II und III wurde ein bedeutender Überschuß (bis zur fünffachen Menge) an sehr konz. Peressigsäurelösung (78- und 70%ig) angewandt. Die geringe Ausbeute bei Versuch I (7,4%) ist daher leicht verständlich. Bei den Versuchen II und III müßte nach unserer Erfahrung ein Peroxyd erhalten werden und die von *Böeseken* erzielten 20% Muconsäure entstanden wahrscheinlich durch dessen Zersetzung mit Eisessig.

Das Peroxyd.

Wird die Oxydation von Brenzcatechin mit konz. Peressigsäure im Überschuß durchgeführt, so besteht der sich bildende Niederschlag nicht mehr nur aus Muconsäure, sondern dieser ist eine Substanz mit Peroxydeigenschaften beigemengt, bis bei weiterer Steigerung von Menge und Konzentration der Peressigsäure überhaupt keine Muconsäure, sondern nur mehr die zweite Substanz anfällt. Die nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln mikroanalytisch durchführbare Verbrennung ergab Werte, die auf die Bruttoformel $C_8H_8O_6$ stimmten. Bei jodometrischer Bestimmung in wäßriger Lösung wurden viel zu tiefe Werte für einen aktiven Sauerstoff im Molekül erhalten, annähernd die erwarteten, aber auch noch zu tiefen, bei Verwendung von reinem Aceton unter Vermeidung von Hydrolyse. Die Erklärung für diese Tatsache hat sich nach der Konstitutionsaufklärung des Peroxyds ergeben, worauf später zurückgekommen wird.

Die Zersetzung des Peroxyds mit Wasser. Bei Versetzen der alkoholischen Lösung des Peroxyds mit Wasser scheidet sich ein voluminöser, kristalliner Niederschlag ab, der sich bald unter schwacher Blasenbildung zersetzt. Es bildet sich eine klare Lösung. Das reine Peroxyd ist in Wasser unlöslich, doch zersetzt es sich sehr rasch in der Wärme, langsam in der Kälte, wobei schwache CO_2-Entwicklung auftritt. Das von der klaren Lösung, die nur mehr geringe Peroxydreaktion gibt, abdestillierte Wasser reagiert sauer und enthält Essigsäure. Der hinterbleibende,

gelbliche Sirup erstarrte nach einigen Tagen im Exsikkator zu einem zähen Kristallbrei. Durch Behandeln und Umkristallisieren mit Essigsäureäthylester konnten die Kristalle rein erhalten werden, die CH-Bestimmung ergab die Bruttoformel $C_6H_6O_5$ (M.-G. = 158).

Die Substanz enthielt nur eine Doppelbindung, die durch den Wasserstoffverbrauch bei der Hydrierung und die CH-Bestimmung der hydrierten Substanz (Bruttoformel $C_6H_8O_5$) sichergestellt wurde. Außerdem besaß sie reduzierende Eigenschaften (Silberspiegel, Reduktion *Fehling*scher Lösung) und färbte sich auf Zusatz von Lauge braun. Die *Legal*sche Probe war positiv. Die hydrierte Substanz gab diese Reaktionen nicht mehr.

Zuerst wurde die Bildung eines Aldehyds angenommen, doch konnte kein Phenylhydrazon erhalten werden. Bei der Titration mit Lauge in der Kälte erwies sich die Substanz als eine Monocarbonsäure mit dem Äquivalentgewicht 158. Die Titration mit vorgelegter Lauge nach längerem Kochen ergab den halben Wert. Diese Resultate lassen sich am besten mit der Vorstellung in Einklang bringen, daß die Substanz ein ungesättigtes Monolacton einer Dicarbonsäure ist, bei der die Doppelbindung innerhalb des Lactonringes liegt. Die Festigkeit der Lactonbrücke spricht für ein γ-Lacton. Für das restliche Sauerstoffatom war die Annahme einer Hydroxylgruppe in α-Stellung zur freien Carboxylgruppe die wahrscheinlichste Erklärung. Daraus ergibt sich folgende Strukturformel:

Um den Beweis für die α-Stellung der Hydroxylgruppe zu erbringen, wurde die hydrierte Substanz mit Bleitetraacetat nach *Criegee*[8] oxydiert. Dabei werden nach *Oêda*[9] aus α-Oxysäuren Aldehyde und CO_2 gebildet. Es wurde ein farbloser Sirup erhalten, der in essigsaurer oder alkoholischer Lösung mit p-Nitrophenylhydrazin auf Wasserzusatz einen gelben, feinkristallinen Niederschlag ergab, der leider nicht umkristallisierbar war. Die CH-Bestimmung der sehr schwer verbrennbaren Substanz gab mit der Theorie übereinstimmende Resultate, die Stickstoffwerte waren jedoch zu tief.

Zersetzung des Peroxyds mit Alkohol. In alkoholischer Lösung trat ebenfalls, allerdings viel langsamer, Zersetzung des Peroxyds auf. Aus der sehr konz. Lösung schieden sich nach einigen Tagen Kristalle ab, die keine Peroxydeigenschaften mehr besaßen. Auch diese Substanz erwies sich als eine ungesättigte Lactonsäure und hatte sehr ähnliche Eigenschaften, wie das durch Wasserzersetzung des Peroxyds erhaltene

[8] *R. Criegee, L. Kraft* und *B. Rank*, Liebigs Ann. Chem. **507**, 159 (1935).
[9] *H. Oêda*, Bull. chem. Soc. Japan **9**, 8 (1934).

Produkt. Die CH-Bestimmung ergab die Bruttoformel $C_{12}H_{16}O_5$, es ist also ein Wasserstoff durch C_2H_5 ersetzt und die Strukturformel vermutlich folgende

$$HOOC-CHOC_2H_5-CH-CH=CH-CO$$

Die Äthoxylbestimmung, Titration mit Lauge sowie die Hydrierung bestätigten diese Annahme. Durch Oxydation mit Permanganat wurde Oxalsäure erhalten. Die hydrierte Äthoxylverbindung zeigte im Gegensatz zur nichthydrierten ebenfalls keine reduzierenden Eigenschaften mehr. Der endgültige Beweis der angenommenen Struktur wurde durch Behandlung der hydrierten Äthoxylverbindung mit flüssigem Ammoniak erbracht. Dabei entsteht die Verbindung $C_8H_{16}O_5N_2$, das erwartete Ammoniumsalz des α-Äthoxy-β-oxy-adipinsäure-ε-amids:

$$H_2N\cdot OOC-CHOC_2H_5-CHOH-CH_2-CH_2-CONH_2$$

Ein analog hergestelltes Methoxylprodukt zeigte gleiche Eigenschaften wie die Äthoxylverbindung, die Methoxylbestimmung ergab den erwarteten Wert.

Hydrierung des Peroxyds. Die Entstehung dieser Oxy- bzw. Methoxy- und Äthoxylactonsäure aus dem Peroxyd war vorerst unverständlich und es mußten noch andere Spaltungsreaktionen[1] zur Aufklärung von dessen Konstitution untersucht werden. Die Hydrierung ergab als einzige Produkt Adipinsäure. Dabei wurden auf 1 Mol (200) genau 3 Mole Wasserstoff aufgenommen, 2 Mole wurden für die Hydrierung der Doppelbindungen, der dritte für die Spaltung der Peroxydbindung verbraucht, als noch ungeklärter Rest $C_4H_6O_4 = C_2H_3O_2$ (Muconylrest) verblieb also $C_2H_3O_2$— bzw. CH_3COO— und es war anzunehmen, daß dieser Rest als Essigsäure abgespalten, sich der Beobachtung entzogen hatte, da die Hydrierung in Essig durchgeführt wurde. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu beweisen, wurde das in Äther gelöste Peroxyd mit primären Aminen (Anilin und Phenylhydrazin) in Ätherlösung behandelt.

Einwirkung von Anilin und Phenylhydrazin. Sowohl bei Anilin, als auch bei Phenylhydrazin wurde Muconsäure (bei Überschuß an Phenylhydrazin hauptsächlich deren Salz) erhalten. Bei Anilinsalzbildung entstanden außerdem noch Azobenzol und Acetanilid. Mit Phenylhydrazin entstand neben teerartigen, zähen Produkten Acetylphenylhydrazin. Damit war auch der Acetylrest in der Formel des Peroxyds und damit dessen Konstitution aufgeklärt. Es handelt sich um ein Diacylperoxyd, und zwar um das Muconyl-Acetyl-Peroxyd

[1] *H. Gelissen* und *P. H. Hermans*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 39, 285 [1925].

Sämtliche Reaktionen des Peroxyds lassen sich mit dieser Formulierung erklären und stehen im besten Einklang mit der bisher an Peroxyden beobachteten Spaltung (s. Spaltungsschema, Tabelle 1).

1. Bei Hydrierung,[11] Einwirkung von Aminen[12] oder Substanzen, die gegen Dehydrierung empfindlich sind[13] sowie von Jodiden[14] erfolgt Spaltung innerhalb der —OO-Brücke.

Bei der Hydrierung wird die Muconsäure natürlich zur Adipinsäure, bei der Einwirkung von Anilin und Phenylhydrazin wird der Acetylrest im Acetanilid bzw. Acetylphenylhydrazin gefunden.

Bei der Einwirkung von NaJ in Aceton bilden sich die Alkalisalze beider Säuren, die unlöslich ausfallen:

$$\begin{matrix} R\cdot CO—O \\ | \\ R'\cdot CO—O \end{matrix} + \begin{matrix} NaJ \\ \\ NaJ \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R\cdot CO—ONa \\ \\ R'\cdot CO—ONa \end{matrix} + J_2$$

Diese Reaktion findet als reine Ionenreaktion nur in Abwesenheit von Wasser statt, wobei also keine Hydrolyse und somit keine Bildung von Hydropersäure stattfindet.

2. Bei Einwirkung von Wasser[15] (oder Alkohol,[16] teilweise auch von Aminen) reagieren die Diacylperoxyde wie gemischte Anhydride einer Persäure und einer Säure, es tritt also Hydrolyse (bzw. Alkoholyse und Aminolyse) ein:

$$R\cdot CO—O\cdot O\ CO\cdot R' + HOH \rightarrow R\cdot CO—O\cdot OH + R'\cdot CO—OH.$$

Im vorliegenden Falle entsteht als das eine Spaltstück Perhydromuconsäure bzw. mit Alkohol der Ester dieser Säure. Diese Verbindungen sind infolge der Doppelbindungen instabil und die Peroxycarbonsäuregruppe lagert sich sofort an die entferntere Doppelbindung an, wie dies auch von der Carboxylgruppe bei β,γ- oder γ,δ-ungesättigten Säuren bekannt ist. Es entsteht eine Oxy- bzw. eine Alkoxylactonsäure. Teilweise tritt mit Anilin in Ätherlösung auch eine Spaltung in Perhydromuconsäure und Acetanilid ein, wobei durch die Persäure überschüssiges Anilin teilweise zu Azobenzol oxydiert wird.

3. Diacylperoxyde spalten, in Substanz oder in inerten Lösungs-

[11] *R. Willstätter* und *E. Hauenstein*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1479 (1908); **42**, 1839 (1909).

[12] *S. Gambarjan*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 400 (1909); **58**, 1775 (1925).

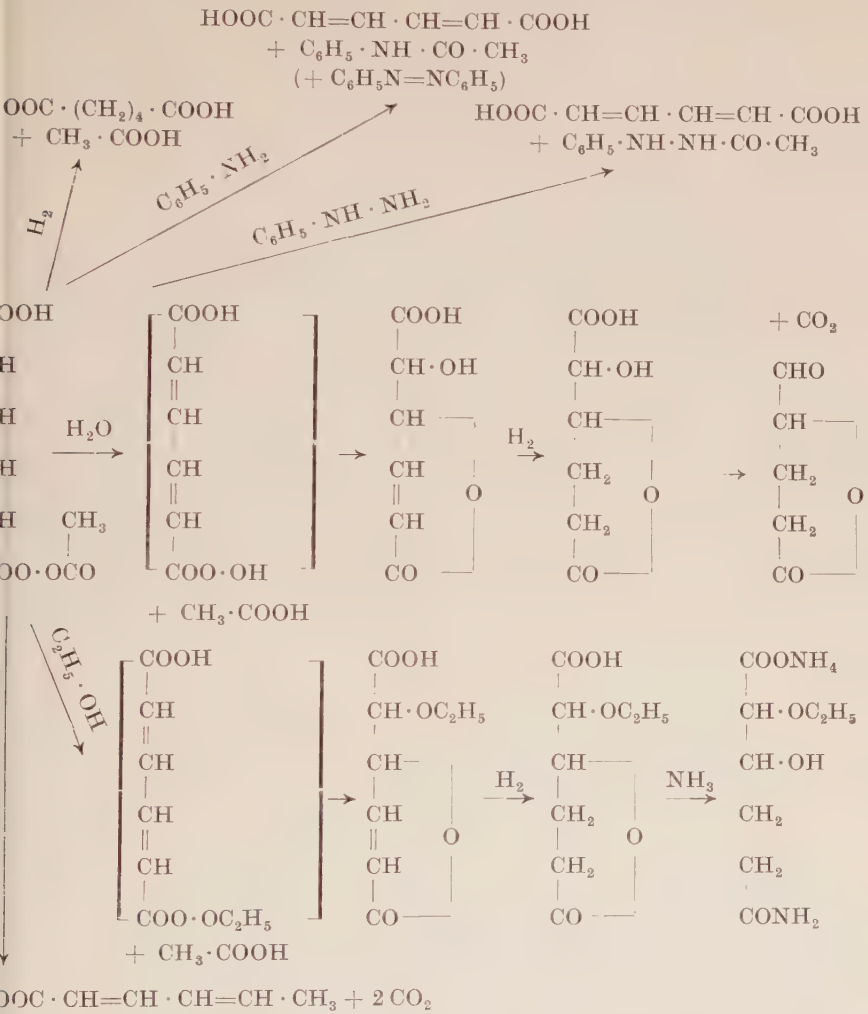
[13] *H. Wieland*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2353 (1921).

[14] *H. Gelissen* und *P. H. Hermans*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 63 (1926).

[15] *J. Böeseken* und *H. Gelissen*, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**, 456 (1925).

[16] *H. Gelissen* und *P. H. Hermans*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, I.—VIII. Mitt. (1925).

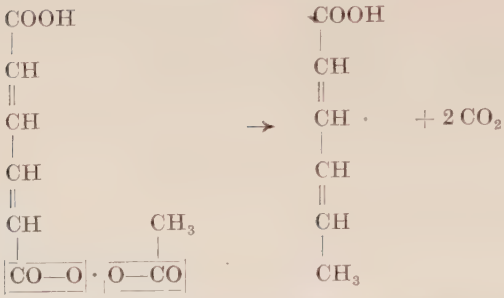
Tabelle 1. Übersicht über die Reaktionen des Peroxyds.


HOOC · CH=CH · CH=CH · COOH
+ C6H5 · NH · CO · CH3
(+ C6H5N=NC6H5)
OOC · (CH2)4 · COOH
+ CH3 · COOH
HOOC · CH=CH · CH=CH · COOH
+ C6H5 · NH · NH · CO · CH3
H2
C6H5 · NH2
C6H5 · NH · NH2
H2O
H2
+ CO2
+ CH3 · COOH
C2H5 · OH
NH3
OOC · CH=CH · CH=CH · CH3 + 2 CO2

mitteln über den Zersetzungspunkt erhitzt, 2 Mole CO_2 ab, wobei die beiden Reste zusammentreten.[17, 18, 19]

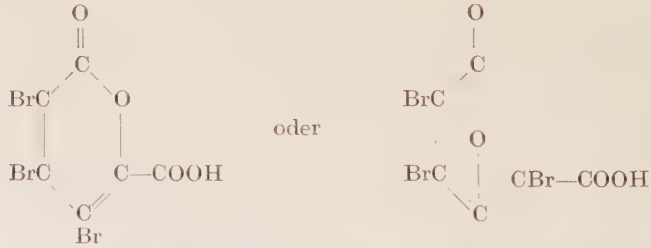
Bei dem Muconyl-Acetyl-Peroxyd war in diesem Fall Sorbinsäure zu erwarten:

[17] *P. C. Freer* und *F. G. Novy*, J. Amer. chem. Soc. **27**, 161 (1902).
[18] *F. Fichter*, Helv. chim. Acta **1**, 146 (1918).
[19] *H. Gelissen* und *P. H. Hermans*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 285 (1925).



Bei Erhitzen des Peroxyds in siedendem Benzol, Toluol oder Xylol wurde neben größeren Mengen verharzter Produkte auch Sorbinsäure gefunden.

Die unter 2 erwähnte Lactonbildung ist bei einigen substituierten Muconsäuren beobachtet worden. So wird z. B. bei der oxydativen Sprengung von o-Nitrokresol mit rauchender Schwefelsäure[18] eine Lactonsäure erhalten und auch bei der Allozimt-o-carbonsäure, die aus Naphthalin,[3] Naphthochinon[4] und Naphtholen[19] durch Oxydation mit Peressigsäure entsteht und die als substituierte Muconsäure aufgefaßt werden kann, bildet sich das Lacton schon durch Erhitzen. In letzter Zeit fanden *P. Karrer* und *L. Schneider*,[22] daß bei Oxydation von Tetrabrom-o-benzochinon mit Perphthalsäure Tribrommuconsäurelacton entsteht.

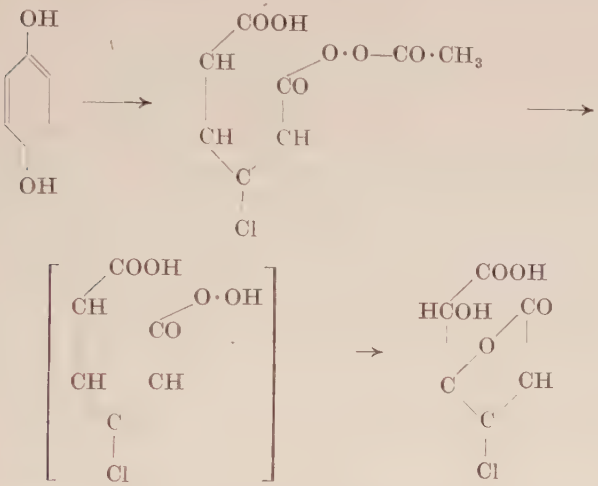


Während aber bei der Muconsäure selbst das Lacton nur schwierig zugänglich ist, bildet sich dieses bei der Persäure äußerst leicht.

Die intermediäre Bildung einer Monohydropersäure ist sicherlich auch der Grund für die Entstehung einer Oxylactonsäure bei der Oxydation von p-Chlorphenol mit Peressigsäure, die *J. Böeseken* und *C. F. Metz*[6] beobachtet haben. Bei primärer Bildung von Chlormuconsäure wäre das Auftreten der γ-ständigen Hydroxylgruppe unverständlich (S. 179).

Auf Grund der Aufklärung der Konstitution des Peroxyds kann man sich jetzt auch ein Bild vom Reaktionsverlauf bei der Oxydation des Brenzcatechins zu Muconsäure machen.

Die beiden Reaktionen — Oxydation mit molaren Mengen verd. Peressigsäure zu Muconsäure und mit konz., überschüssiger zum Per-



20, 21, 22

oxyd — verlaufen in der ersten Stufe ganz gleich. Kurz nach Zugabe der Peressigsäure setzt unter Dunkelfärbung der Lösung lebhafte Reaktion ein, die durch Kühlung gemäßigt werden muß. Während aber die Abscheidung des Peroxyds oft schon nach 20 Min. beginnt und in 3 bis 4 Stunden beendet ist, kristallisiert Muconsäure, auch wenn nach Abklingen der Reaktion intensiv gekühlt wird, erst nach einigen Stunden aus und die Kristallisation ist erst nach einigen Tagen beendet. Offenbar ist der Bildung der Muconsäure noch ein nicht faßbares Zwischenprodukt vorgelagert. Vermutlich entsteht aus dem Brenzcatechin über das o-Chinon das (hypothetische und bisher unbekannte) Muconsäureanhydrid oder ein gemischtes Muconsäure-Essigsäureanhydrid. Diese Anhydride gehen mit einem Überschuß von Peressigsäure in das Peroxyd über (S. 180).

Das zur Hydrolyse des Anhydrids benötigte Wasser wird aus der umgebenden Atmosphäre bezogen, so daß die Abscheidung der Muconsäure im Gegensatz zur rasch einsetzenden Peroxydabscheidung nach Maßgabe dieser Wasseranziehung erst nach einigen Tagen vollendet ist.

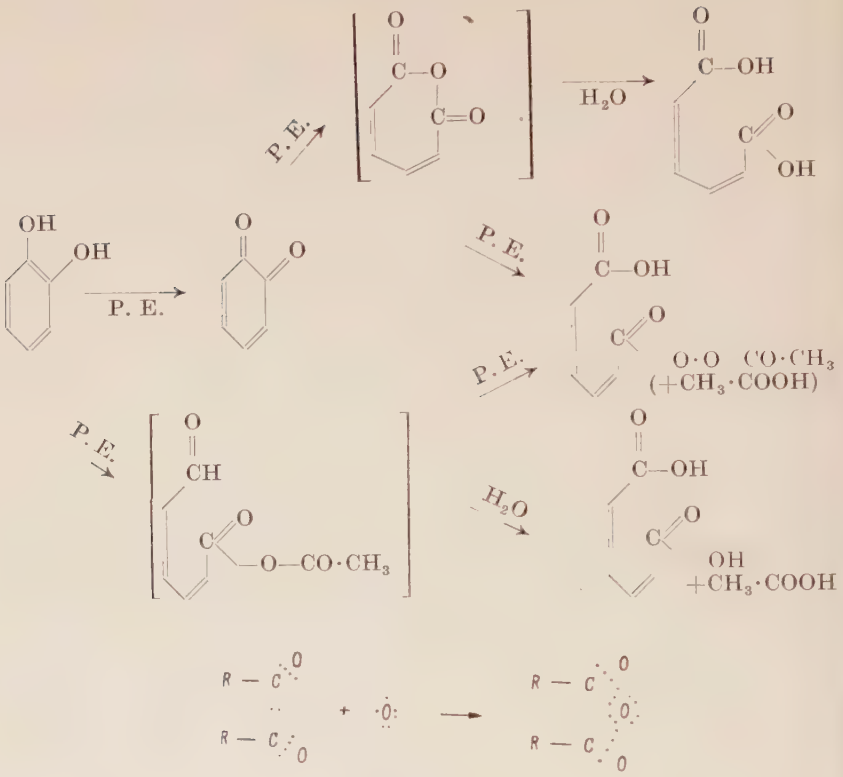
P. Karrer und *L. Schneider*[22] konnten bei der Oxydation von Naphthochinon ein Anhydrid fassen, das bei der Bildung von Allozimt-o-carbonsäure entsteht. Sie vermuten eine Aufnahme des zwischen den beiden CO-Gruppen befindlichen Elektronenpaares in die Elektronenschale des Anhydrid-Sauerstoffatoms (siehe die Elektronenformeln, S. 180).

---

[20] *H. Pauly, R. Gilmour* und *G. Will*, Liebigs Ann. Chem. **403**, 119 (1914); **416**, 1 (1916).

[21] *J. Böeseken, M. Lochmann v. Königsfeld*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54**, 313 (1935).

[22] *P. Karrer* und *L. Schneider*, Helv. chim. Acta **30**, 859 (1947).



Dieser experimentelle Befund unterstützt ebenfalls die Annahme eines intermediär entstehenden Muconsäure- bzw. Muconsäure-Essigsäureanhydrids bei der Oxydation des Brenzcatechins.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Muconsäure.

11 g Brenzcatechin ($^1/_{10}$ Mol) wurden mit 152 g einer 10%igen Lösung von Peressigsäure[23] in Eisessig oxydiert. Diese Lösung enthält $^2/_{10}$ Mol Peressigsäure. Nach Berechnung der zur Verdünnung der konzentrierteren Vorratslösung der Peressigsäure notwendigen Menge Eisessigs wurde in dieser das Brenzcatechin gelöst und die Peressigsäure auf einmal unter Rühren und Kühlen zugefügt. Die Temp. muß auf 0 bis 10° gehalten werden. Die Lösung färbt sich sofort dunkelbraun. Nach 10 Min. wurde 0,1 ccm einer $^1/_{10}$ molaren Kobaltacetat-Eisessiglösung zugefügt. Niederschlagsbildung tritt im allgemeinen nach einigen

[23] Hergestellt nach *J. d'Ans* und *W. Frey*, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1848 (1912).

Stunden ein, sie ist nach 4 bis 5 Tagen beendet. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Eisessig gewaschen. Nach einigem Stehen fällt meist noch eine zweite Menge aus der Mutterlauge aus, und einen weiteren Anteil von Muconsäure kann man nach Absaugen des zweiten Niederschlages noch dadurch gewinnen, daß man die Lösung bei 40° im Vak. eindampft und den klebrigen, etwas verharzten Rest entweder mit Aceton oder Essigester oder mit konz. HCl anreibt und nochmals absaugt. Eine durchschnittliche Ausbeute von 65 bis 70% d. Th. kann aus den beiden ersten Niederschlägen unschwer gewonnen werden. Durch restlose Aufarbeitung der Mutterlauge wurde eine beste Gesamtausbeute von zirka 85% erreicht.

Die besten Resultate wurden mit einer 10- bis 15%igen Peressigsäure erhalten, die in einem Überschuß von zirka 15% der theoretischen Menge zugefügt wird (20 bis 25 g Überschuß einer 10%igen Peressigsäurelösung auf 11 g Brenzcatechin). Bei höheren Konzentrationen und einem größeren Überschuß an Peressigsäure erhält man peroxydhaltige Muconsäure.

Als Katalysatoren eignen sich die Elemente der Eisengruppe Kobalt, Nickel und Eisen in Form ihrer Acetate, am besten Kobaltacetat.

Das geeignetste Lösungsmittel ist Eisessig, doch kann man auch Äther, Aceton und Chloroform verwenden. Versuche, bei denen die Peressigsäurelösung tropfenweise zugesetzt wurde, um die Heftigkeit der Reaktion zu mildern, ergaben sehr schlechte Ausbeuten.

Die erhaltene Muconsäure zeigt einen Schmp. von 159 bis 165° und stellt, wie schon *Chr. Grundmann*[24] angibt, eine Mischung von cis-cis-Muconsäure (Schmp. 187°) und trans-trans-Muconsäure (Schmp. 305°) dar. Sie kann durch Bestrahlung mit einer Quarzlampe leicht in reine trans-trans-Muconsäure umgelagert werden. Im Dunkeln durchgeführte Oxydationen ergaben Muconsäure vom Schmp. 187°.

Darstellung des Muconyl-acetyl-peroxyds.

11 g Brenzcatechin ($^1/_{10}$ Mol) werden in einem Weithalskolben mit 23 g 70%iger Peressigsäure ($^4/_{10}$ Mol) unter Eiskühlung versetzt. Während der Reaktion soll die Temp. 20° nicht übersteigen. Die Lösung färbt sich rasch dunkelbraun. Nach 8 bis 10 Min. wird 0,1 ccm einer $^1/_{10}$ molaren Kobaltacetat-Eisessiglösung zugesetzt. Die Abscheidung des feinkristallinen Niederschlages beginnt nach 20 bis 40 Min., gleichzeitig tritt langsame Aufhellung der Lösung ein. Nach 5 Stunden ist im allgemeinen die Reaktion beendet und nach raschem Absaugen und Waschen mit sehr wenig kalter Peressigsäurelösung erhält man ein weißes Pulver in einer Ausbeute von 50 bis 64%. Läßt man die Lösung unter

[24] Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1755 (1936).

gleicher Kühlung, so scheiden sich noch geringe Mengen an Peroxyd ab (Gesamtausbeute 60 bis 66% d. Th.). Bleibt die Mutterlauge mehrere Tage stehen, bildet sich neuerlich ein Niederschlag, der dann aber aus Fumarsäure besteht.

Die angegebenen Mengen und Konzentrationen der Peressigsäure sind genau einzuhalten. Ansätze von mehr als einem Drittel Mol Brenzcatechin können nur mit einer zusätzlichen Innenkühlung und sehr vorsichtig verarbeitet werden, da die Reaktion schwer zu mäßigen ist.

Eigenschaften des Peroxyds. Das Peroxyd löst sich sehr leicht in Dioxan, fast ebenso leicht in Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Essigsäureäthylester, etwas weniger leicht in Äther. Schwer löslich ist es in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Petroläther. Es kann bei mäßiger Temp. (nicht über 60°) aus Alkohol umkristallisiert werden, wobei es aus sehr konz. Lösung in farblosen Nadeln ausfällt, am besten durch Zugabe eines gleichen Volumens Petroläther. Beim Erhitzen über 100° verpufft es unter Bildung eines weißen Rauches, dabei tritt acroleinartiger Geruch auf. Ebenso verpufft es bei Befeuchtung mit konz. Schwefelsäure oder mit Anilin, mit Phenylhydrazin oft sogar unter Aufflammen. Durch Schlag kann es zur Detonation gebracht werden. Durch Wasserzusatz läßt es sich aus alkohol. Lösung als kristalliner, voluminöser Niederschlag ausfällen, der sich aber bald unter leichter Blasenbildung zersetzt. Ein dreimal aus Benzol bei möglichst tiefer Temperatur sehr vorsichtig umkristallisiertes Produkt ergab:

$C_8H_8O_6$. Ber. C 47,98, H 4,02. Gef. C 47,63, H 4,31.

Titration des Peroxyds mit Lauge. Bei der Titration verbrauchte das Peroxyd 2 Mole Lauge.

0,16352 g, 0,02392 g Subst.:
$C_8H_8O_6$. Ber. für 2 Mole: 20 ccm. Gef. 19,54, 20,66 ccm.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffes. Die Titration muß, wie aus den Ausführungen im theoretischen Teil hervorgeht, in Aceton durchgeführt werden.

Zu der in Aceton gelösten Einwaage wird Natriumjodidlösung in geringem Überschuß zugefügt und das sofort ausgeschiedene Jod ohne Rücksicht auf den entstehenden Niederschlag von Natriummuconat und Natriumacetat titriert.

$C_8H_8O_6$. Ber. 8% akt. Sauerstoff. Gef. 7,54, 7,61% Sauerstoff.

Hydrierung des Peroxyds. Die Hydrierung des Peroxyds wurde unter Verwendung von Palladiumkatalysator (auf Bariumsulfat) und über Chromsäure destilliertem Eisessig vorgenommen. Es wurden etwas mehr als 3 Mole Wasserstoff aufgenommen. Die nach Aufarbeitung verbleibende weiße Kristallmasse wurde aus Essigsäureäthylester umkristallisiert und durch Mischschmp. als Adipinsäure identifiziert.

Zersetzung des Peroxyds mit Wasser.

Darstellung der 1-Oxy-Δ-3,4-γ-lacton-1,4-hexendicarbonsäure. Das Peroxyd wird mit ungefähr der zehnfachen Menge Wasser versetzt und bei

einer Temp. von 30° bis zur vollständigen Lösung gerührt (Dauer zirka 8 Stunden). Dabei tritt unter geringer CO_2-Entwicklung die Umsetzung mit Wasser ein. Die klare, gelbliche Lösung wurde im Vak. am Wasserbad eingeengt. Das Destillat reagierte stark sauer und ergab Essigsäurereaktion. Der zähe, gelbe Rückstand begann im Exsikkator nach einiger Zeit zu kristallisieren, worauf er mit Essigsäureäthylester angerieben wurde und dann durchkristallisierte. Nach Absaugen beträgt die Rohausbeute zirka 65% d. Th. Durch wiederholtes Umkristallisieren konnten zwei Substanzen daraus gewonnen werden, eine von dem scharfen und gleichbleibendem Schmp. von 154°, eine zweite vom Schmp. 120°, die aber möglicherweise noch ein Gemisch darstellt. Beide hatten aber die gleichen analytischen Werte und auch dasselbe Äquivalentgewicht. Vermutlich handelt es sich um eine der möglichen cis-trans-Isomerien.

$C_6H_6O_5$. Ber. C 45,57, H 3,82. Gef. C 45,64, H 3,76.

Die Substanz gibt Silberspiegelreaktion mit ammoniakal. Silbernitratlösung nach *Tollens*. Kaliumcarbonathältige Kaliumpermanganatlösung wird sofort entfärbt. Auf Natronlaugenzusatz färbt sich die Substanzlösung braun. *Fehling*sche Lösung wird in der Hitze reduziert. Die *Legal*sche Probe war positiv, die mit Nitroprussitnatrium und Natronlauge versetzte Substanz war tiefrot und färbte sich auf Essigsäurezusatz intensiv rotviolett.

Die Titration in der Kälte ergab ein Äquivalentgewicht von 158, nach einstündigem Kochen mit vorgelegter Lauge ein Äquivalentgewicht von 79.

Hydrierung. Bei der Hydrierung in Eisessiglösung mit Palladiumkatalysator (auf Bariumsulfat) nahm die Substanz 1 Mol Wasserstoff auf. Die nach Aufarbeitung verbleibende, weiße, kristalline Masse, aus Essigsäureäthylester umkristallisiert, bildet farblose Kristalle vom Schmp. 140°. Sie entfärbt Kaliumpermanganatlösung auch nach längerer Zeit nicht mehr und besitzt keine reduzierende Eigenschaften. Die *Legal*sche Probe war negativ.

$C_6H_8O_5$. Ber. C 44,98, H 5,03. Gef. C 44,90, H 5,03.

Oxydation mit Bleitetraacetat. 1,6 g $C_6H_8O_5$ ($^1/_{100}$ Mol) wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und unter Rühren portionenweise mit 4,43 g ($^1/_{100}$ Mol) gereinigtem und trockenem $Pb(CH_3COO)_4$ versetzt. Die Temp. wurde im Wasserbad auf 50° gehalten, während 1 Stunde alles Acetat eingetragen und darauf eine weitere Stunde gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung verblieb ein dicklicher Sirup, der fast farblos war und nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. In Eisessiglösung wurde ein p-Nitrophenylhydrazon hergestellt, das sich aber nicht umkristallisieren ließ und durch mehrfaches Umfällen auf alkohol. Lösung mit Wasser gereinigt wurde. Orangefarbenes Pulver vom Schmp. 158 bis 159° (Zers.).

$C_{11}H_{11}O_4N_3$. Ber. C 52,99, H 4,45. Gef. C 52,56, H 4,56.

Darstellung des Äthoxylproduktes.

5 g gereinigtes Peroxyd werden in 60 ccm Äthanol unter gelinder Erwärmung aufgelöst. Das nach einiger Zeit auskristallisierende Peroxyd durch vorsichtiges Erwärmen neuerlich gelöst und die Lösung einige Tage

bei Zimmertemp. belassen. Die anfänglich farblose Lösung wird leicht gelblich und die sich abscheidenden feinen Nadeln werden nach 4 bis 5 Tagen abgesaugt. Aus der Mutterlauge können bei stufenweisem Einengen im Vak. weitere Mengen gewonnen werden. Insgesamt wurden 1,86 g (40%) erhalten. Die Substanz ließ sich aus Wasser gut umkristallisieren, der Schmp. beträgt 169 bis 170° (beginnende Zers.). Sie zeigt reduzierende Eigenschaften, gibt mit ammoniakal. Silbernitratlösung versetzt Silberspiegel, reduziert in der Hitze *Fehling*sche Lösung und die *Legal*sche Probe ist positiv. Permanganatlösung wurde rasch entfärbt.

$C_8H_{10}O_5$. Ber. C 51,61, H 5,38, OC_2H_5 24,19, Ä.-G. 186.

Gef. C 51,80, H 5,52, OC_2H_5 24,05, Ä.-G. 187.

Hydrierung. Bei der Hydrierung nimmt die Substanz 1 Mol Wasserstoff auf, das gewonnene Produkt zeigte keine ungesättigten Eigenschaften mehr und hatte einen Schmp. von 146°.

Die hydrierte Äthoxylactonsäure wurde mit flüssigem Ammoniak im Bombenrohr behandelt. Der Rückstand bildete eine viskose Masse, die mit Alkohol versetzt kristallisierte. Aus Alkohol vorsichtig umkristallisiert, zersetzt sich die Substanz unter starker Gasentwicklung bei 142°.

$C_8H_{18}O_5N_2$. Ber. C 43,22, H 8,16, N 12,61, OC_2H_5 20,27.

Gef. C 43,95, 43,80, H 8,03, 7,98, H 12,70, 12,70, OC_2H_5 19,98.

Darstellung des Methoxyproduktes.

In gleicher Weise wie das Äthoxyprodukt kann man mit Methanol auch das Methoxyprodukt erhalten. Schmp. 157°.

$C_7H_8O_5$. Ber. OCH_3 18,02. Gef. OCH_3 18,10.

Zersetzung des Peroxyds durch Amine.

a) *Reaktion mit Anilin.* 1,5 g Peroxyd wurden in 20 ccm Äther gelöst und mit einer konz. Ätherlösung von 1,4 g frisch destilliertem Anilin (5 ccm) versetzt. Die Lösung färbte sich langsam braun und an der Glaswand schied sich ein feinkristalliner Niederschlag ab. Nach einigen Stunden wurde abfiltriert (1,06 g) und aus Alkohol bzw. Essigsäureäthylester umkristallisiert. Schmp. 156°. Die Substanz erwies sich als Muconsäure.

$C_6H_6O_4$. Ber. C 50,68, H 4,25. Gef. C 50,49, H 4,37.

Aus dem Filtrat wurde der Äther durch Stehen an der Luft abgedunstet, der Rest, eine dunkle, ölige Flüssigkeit, erstarrte im Eiskasten und wurde auf einem Tonteller abgepreßt. Das bräunliche Produkt wurde mehrmals mit Petroläther extrahiert und aus der Lösung ein orangefarbenes Öl erhalten, das zu Blättchen erstarrte und, zweimal aus Alkohol umkristallisiert, sich als Azobenzol erwies. Der Extraktionsrückstand konnte durch langes Behandeln mit Petroläther im Soxhlet

und nachfolgende Sublimation vollkommen rein erhalten werden. Schmp. 114°. Der Mischschmp. mit Acetanilid ergab keine Depression.

C_8H_9ON. Ber. C 71,03, H 6,76, N 10,37.
Gef. C 70,95, H 6,76, N 10,59.

b) *Reaktion mit Phenylhydrazin.* 1,5 g Peroxyd wurden in 25 ccm Äther gelöst und eine Lösung von 1 g frisch destilliertem Phenylhydrazin in 5 ccm Äther zugefügt. Die Lösung färbte sich intensiv gelb, begann nach kurzer Zeit zu sieden und schied einen lichten, kristallinen Niederschlag ab, der aus Essigsäureäthylester dreimal umkristallisiert wurde, sich dabei in zwei Verbindungen schied. Die eine bildete leicht lösliche, zu Drusen zusammengesetzte, gelbliche Kristalle, die andere war schwerlöslich und feinkristallin und konnte fast farblos erhalten werden. Die erste zeigte einen Schmp. von 108°, gab Stickstoffreaktion und die *Legal*sche Probe. Sie erwies sich als das Diphenylhydrazinsalz der Muconsäure (Mischschmp.).

$C_{18}H_{22}O_4N_4$. Ber. C 60,33, H 6,14 Gef. C 60,25, H 6,18.

Die zweite Substanz enthielt keinen Stickstoff, ließ sich aus Wasser, Alkohol und auch aus Essigsäureäthylester umkristallisieren, hatte den Schmp. 155° und erwies sich als Muconsäure. Aus dem Filtrat wurde der Äther abgedunstet, das dunkle, zähe Öl sonderte einen kristallinen Niederschlag ab, der mit Essigsäureäthylester angerieben, gewaschen und aus diesem umkristallisiert wurde. Diese Substanz enthielt Stickstoff und gab positive *Legal*sche Probe. Der Schmp. betrug 128°. Mischschmp. mit Acetylphenylhydrazin ergab keine Depression.

$C_8H_{10}ON_2$. Ber. C 64,00, H 6,66, N 18,66.
Gef. C 63,95, H 6,68, N 18,63.

Thermische Zersetzung des Peroxyds.

2 g Peroxyd wurden in 50 ccm Benzol $1^1/_2$ Stunden am Wasserbad unter Rückflußkühlung erhitzt, die Benzollösung von einem braunen Harz abgegossen, das Benzol im Vak. abgedunstet. Es verblieb ein mit feinen Kristallnadeln durchsetztes Öl, das mit Essigsäureäthylester angerührt, nach Stehen im Eiskasten abfiltriert wurde. Der Niederschlag wurde dreimal aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 131°. Der Mischschmp. mit reiner Sorbinsäure zeigte keine Depression. Durch Erhitzen in Toluol oder Xylol wird das gleiche Resultat erhalten.

Zur Kinetik der Polymerisation durch Wasserstoffsuperoxyd.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 17. Juli 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Die wohlbekannte, auf *F. Haber*[1] zurückgehende Deutung der Wirkungsweise von Wasserstoffsuperoxyd als Oxydations- und Reduktionsmittel hat in den letzten Jahren durch *M. G. Evans* und seine Schule[2] ihre experimentelle Bestätigung gefunden, und zwar in besonders eindrucksvoller Weise an Hand der Polymerisierungsfähigkeit von H_2O_2 durch in Freiheit gesetzte OH-Radikale. So wichtig und aufschlußreich diese Arbeiten sind,[3] die auf Grund der experimentellen Ergebnisse entwickelte Kinetik scheint mir nach manchen Richtungen einer Diskussion zu bedürfen. Dies mag wohl mit der Wahl der die Polymerisation initiierenden oder — richtiger — begleitenden H_2O_2-Reaktion zusammenhängen; denn wiewohl in gewiß naheliegender Weise die Polymerisationen, an deren Hand die Kinetik entwickelt worden ist, in Zusammenhang mit jener H_2O_2-Reaktion durchgeführt wurden, an der *Haber* und *Weiß*[1, 4] den von ihnen erkannten Mechanismus exemplifizierten, so scheint dennoch diese Wahl keine ganz glückliche zu sein. Ist die *Haber*sche Formulierung zutreffend, woran doch wohl kaum gezweifelt werden kann, so hängt,

[1] *F. Haber* und *R. Willstätter*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2844 (1931). — *F. Haber* und *J. Weiß*, Naturwiss. **20**, 948 (1932); Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **147**, 332 (1934).

[2] *J. H. Baxendale, M. G. Evans* und *G. S. Park*, Trans. Faraday Soc. **42**, 155 (1946). — *J. H. Baxendale, M. G. Evans* und *J. K. Kilham*, Trans. Faraday Soc. **42**, 668 (1946). — *J. H. Baxendale, S. Bywater* und *M. G. Evans*, Trans. Faraday Soc. **42**, 675 (1946). — *J. H. Baxendale* und *M. G. Evans*, Trans. Faraday Soc. **43**, 210 (1947). — *M. G. Evans*, J. chem. Soc. London **1947**, 266. — S. auch *J. H. Baxendale, M. G. Evans* und *J. K. Kilham*, J. Polymer Sci. **1**, 466 (1946).

[3] Es ist wohl kaum zweifelhaft, daß die vielgeübte Polymerisierung durch organische Peroxyde ihre Analogie in der Polymerisierung durch H_2O_2 findet.

[4] S. indessen hierzu *E. Abel*, Mh. Chem. **79**, 457 (1948).

soweit ich sehe, die Polymerisierbarkeit durch H_2O_2 lediglich von dem Verhältnisse ab, in welchem sich OH zwischen dem zu polymerisierenden System und der zu oxydierenden Molgattung aufzuteilen vermag, dürfte also keineswegs auf die Fe^{++}-Oxydation beschränkt sein. Deren außerordentlich schneller Ablauf macht sie vielmehr für eine Einsicht in die Polymerisationskinetik von vornherein nicht sehr geeignet, vorausgesetzt, daß sich langsamere H_2O_2-Reaktionen finden lassen, die den vorhin genannten Voraussetzungen genügen und ansonsten die Polymerisation nicht spezifisch beeinflussen.

Die nachfolgenden Bemerkungen tragen zur Theorie der Polymerisation nur in beschränktem Umfange bei; sie wollen — im Gebiete der Polymerisation durch H_2O_2 in wäßriger Lösung — die Aufmerksamkeit auf nicht nur rechnerisch, sondern, wie es scheint, auch experimentell[5] zugängliche Polymerisationsmechanismen lenken, die einen Einblick in den Reaktionsverlauf gewähren dürften, der der vereinfachenden Annahmen, wie solche vielfach herangezogen werden, weniger bedarf.

Es sei M das der Polymerisation durch H_2O_2 anheimfallende Monomer und $\varphi\,[= k\,(H_2O_2)\,(X^{\mu+})]$[6] zur Zeit t die Geschwindigkeit des der *Stöchiometrie* des Polymerisationsvorganges

$$H_2O_2 + (\Sigma\alpha_n\, n)\, M \rightarrow \Sigma\,[\alpha_n\, M_n\,(OH)_2]; \quad \Sigma\,\alpha_n = 1$$

parallel gehenden Oxydationsvorganges, mit dessen zweiter Stufe (Geschwindigkeit $\varphi' = k'\,(OH)\,(X^{\nu+})$[7] die Bruttoreaktion der Polymerisation konkurriert:

---

[5] Es mag nicht unangezeigt sein, ein paar bimolare H_2O_2-Reaktionen mit ihren „Halbwertzeiten" hier anzuführen, den Zeiten des hälftigen Umsatzes des in hinreichendem Unterschuß befindlichen H_2O_2-Partners (H_2O_2-Konzentration 0,1 molar):

Reaktion: H_2O_2 +	Geschw.-Koeff. (25° C) $(Mol/_L)^{-1}\,Min^{-1}$	t Min.
J^-	0,69	10′
$S_2O_3^{--}$	1,53	4,5′
Cu^+	3000	0,007′
Fe^{++}	4000	0,0017′

Langsam polymerisierende H_2O_2-Reaktionen gäben den Vorteil, das Konzentrationsniveau ihrer Komponenten während des Polymerisationsvorganges möglichst konstant halten zu können. Auf allfällig andere, den gleichen Zweck verfolgende Anordnungen [Bodenkörper; Katalysator (z. B. Cu^+; *E. Abel*, Mh. Chem. **34**, 1349 (1913))] sei verwiesen.

[6] Rund geklammerte Symbole bedeuten Konzentrationen, Mol/l.

[7] $\nu = \mu$ oder $= \mu + 1$.

$$H_2O_2 + X^{\mu+} \rightarrow X^{(\mu+1)+} + OH^- + OH;$$
$$OH + X^{\nu} \rightarrow OH^- + X^{(\nu+1)+};$$

hierzu parallel:

$$OH + \frac{1}{2}(\Sigma \varkappa_n n)\, M \rightarrow \frac{1}{2}\, \Sigma [\varkappa_n M_n (OH)_2], \quad \Sigma \varkappa_n = 1.$$

Ihr *Mechanismus*[8] wird durch die nachfolgende Kettenreaktion versinnbildlicht:[9]

$$\varkappa_0;^{10} \quad OH + M \rightarrow \overline{M}_1 OH,$$
$$\varkappa_p; \quad \overline{M}_p OH + M \rightarrow \overline{M}_{p+1} OH,$$
$$\lambda_p; \quad + OH \rightarrow M_p (OH)_2,$$
$$\mu_{pq}; \quad + \overline{M}_q OH \rightarrow M_{p+q} (OH)_2,$$
$$p, q = 1 \rightarrow \infty$$

Die Erreichung des *quasistationären* Zustandes für die Konzentrationen sämtlicher Radikale bedingt den Bestand nachfolgender *Stationaritätsgleichungen:*

für OH:

$$\varphi = k' (X^{\nu+}) (OH) + 2 (\Sigma_\lambda + \Sigma_\mu),$$

wo

$$\Sigma_\lambda = (OH) \sum_{1}^{\infty} \lambda_p (\overline{M}_p OH),$$

$$\Sigma_\mu = \sum_{\substack{p,q \\ 1,p}}^{\infty,\infty} \mu_{pq} (\overline{M}_p OH)\, (\overline{M}_q OH);$$

für jedes der Radikale $M_p OH$ $(p = 1 \rightarrow \infty)$:

$$\varkappa_{p-1} (\overline{M}_{p-1} OH)^{11} (M) =$$

---

[8] Es werden hier nur jene Reaktionswege in Betracht gezogen, die den Gegenstand der eingangs zitierten Arbeiten (siehe Anmerkung 2) bilden; Transfer- (Übergangs-) Reaktionen sind daher an dieser Stelle nicht in den Mechanismus mit einbezogen.

[9] Die M enthaltenden Radikale sind zum Zeichen einer offenen Bindung über M gequert.

[10] Die nebenstehenden Bezeichnungen bedeuten den betreffenden Geschwindigkeitskoeffizienten, bezogen auf die Zahl der in der Zeiteinheit pro Volumeinheit vor sich gehenden „Reaktionslinien" in der angeschriebenen Form, also, da es sich hier durchaus um bimolare Reaktionen handelt, bezogen auf die Zahl der in der Zeiteinheit pro Volumeinheit gebildeten Mole Reaktionsprodukt.

[11] $p = 1$ gibt $(\overline{M}_0 OH)$, eine der Einheitlichkeit halber gewählte Bezeichnung, die ersichtlicherweise (OH) bedeutet.

$$= (\overline{M}_p\,\mathrm{OH})\left[\lambda_p(\mathrm{OH}) + \sum_{1,\,p+1}^{p-1,\,\infty} {}_q\,\mu_{pq}\,(\overline{M}_q\,\mathrm{OH}) + 2\,\mu_{pp}\,(\overline{M}_p\,\mathrm{OH}) + \varkappa_p(M)\right],$$

$$\mu_{pq} = \mu_{qp},$$

wobei für die Summe der beiden mittleren Glieder natürlich auch $\sum_{1}^{\infty} {}_q\,\mu_{pq}\,(\overline{M}_q\,\mathrm{OH}) + \mu_{pp}\,(\overline{M}_p\,\mathrm{OH})$ geschrieben werden kann.

Diesen $p+1$ ($p \to \infty$) Stationaritätsgleichungen schließt sich die *stöchiometrische* Beziehung an, wonach die Zahl der in der Zeiteinheit von M aufgenommenen OH-Radikale gleich sein muß der Zahl der in gleicher Zeit durch die λ-Reaktionen gebildeten Polymere vermehrt um die doppelte Zahl der durch die μ-Reaktionen gebildeten:

$$\varkappa_0(M)\,(\mathrm{OH}) = \Sigma_\lambda + 2\,\Sigma_\mu.$$

Dies gibt in seiner Gesamtheit ein Gleichungssystem von $p+2$ ($p \to \infty$) Gleichungen, die die $p+2$ ($p \to \infty$) Unbekannten[12] prinzipiell zu errechnen erlauben.

Die *Kinetik*[13] der Polymerisation (innerhalb des Zeitraumes der Gültigkeit der Stationaritätsbedingungen) ist durch die beiden Gleichungen gegeben:

$$\frac{(M)}{dt} = v = (\mathrm{OH})\sum_{1}^{\infty} p\,\lambda_p\,(\overline{M}_p\,\mathrm{OH}) + \sum_{1,\,p}^{\infty,\,\infty} {}_{p,q}\,(p+q)\,(\overline{M}_p\,\mathrm{OH})\,(\overline{M}_q\,\mathrm{OH}) =$$

$$= (M)\sum_{0}^{\infty} {}^{14}\,\varkappa_p\,(\overline{M}_p\,\mathrm{OH}),$$

$$\frac{d\,(M_n\,(\mathrm{OH})_2)}{dt} = \lambda_n\,(\overline{M}_n\,\mathrm{OH})\,(\mathrm{OH}) + \sum_{1}^{\frac{n}{2}} {}^{15}\,\mu_{p,\,n-p}\,(M_p\,\mathrm{OH})\,(M_{n-p}\,\mathrm{OH}).$$

Bezeichnen wir der Kürze halber $\frac{1}{2}\,\Sigma\,\varkappa_n\,n$, den — zeitabhängigen — stöchiometrischen Koeffizienten von M (bezogen auf ein OH) mit s, $\Sigma_\lambda + \Sigma_\mu$, die Zahl der zum Zeitpunkt t per Zeiteinheit gebildeten Polymere mit S, so ist

$$s = \frac{v}{2\,S}, \qquad \alpha_n = \frac{\dfrac{d\,(M_n\,(\mathrm{OH})_2)}{dt}}{S}$$

[12] p Konzentrationen $(\overline{M}_p\,\mathrm{OH})$, ferner (OH) und (M), sämtliche Konzentrationen zugeordnet dem Zeitpunkt t.

[13] S. Anmerkung 8.

[14] Das in Anmerkung 11 für $p=1$ Gesagte gilt hier für $p=0$.

[15] Ist n eine ungerade Zahl, so ist $\frac{n}{2}$ durch $\frac{n-1}{2}$ zu ersetzen.

und der mittlere Polymerisationsgrad $\bar{\pi}$ (mittlere Kettenlänge) innerhalb des Zeitraumes Null bis t [Abnahme von $(M)_{t=0} = \Delta_t(M)$]

$$\bar{\pi} = \frac{\Delta_t(M)}{\int_0^t S\, dt}.$$

Es ist ersichtlich und aus der Literatur bekannt, daß die hier geschilderte Reaktionsweise zweier Sonderwege fähig ist, der Bildung der Polymere durch Reaktion der $\overline{M}_p$ OH-Radikale ausschließlich mit OH-Radikalen („λ-Weg") einerseits, ausschließlich mit Radikalen gleicher Art ($\overline{M}_q$ OH) („μ-Weg") andererseits.

Was die Kennzeichnung dieser beiden Wege betrifft, so kann wohl kaum ein Zweifel sein, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten λ_p des λ-Weges größer — offenbar beträchtlich größer — sind als die entsprechenden Koeffizienten μ_{pq} des μ-Weges, und zwar für jedes p unabhängig von dem Betrage von q. Dies scheint mir dafür zu sprechen, daß alleiniger Bestand des μ-Weges im Gesamtbereich der Polymerisation nicht sehr wahrscheinlich sein dürfte, wohl weniger wahrscheinlich als alleiniger Bestand des λ-Weges, und daß im allgemeinen mit „Mischung" beider Reaktionsarten zu rechnen sein wird. Die Aufteilung von $\overline{M}_p$ OH in die Partnerschaft mit OH, M und $\overline{M}_q$ OH ($q \to \infty$) bedingt, daß der λ-Weg bevorzugt sein wird, je kleiner (M) und/oder je größer φ ist; die gegenteiligen Verhältnisse fördern den μ-Weg. Bei Konstanz von φ, also bei möglichster Aufrechthaltung[16] der Konzentrationen der Partner der H_2O_2-$X^{\mu+}$-Reaktion, muß das „Mischungsverhältnis $\frac{\lambda\text{-Weg}}{\mu\text{-Weg}}$" mit Fortschreiten der Reaktion, also mit wachsender Reaktionszeit offenbar automatisch ansteigen. Geht umgekehrt die polymerisierende Reaktion bei praktisch noch vorhandenem Monomer ihrem praktischen Aufbruch entgegen, so wird relativ zum λ-Weg der μ-Weg überwiegen. Auf jedem der beiden Wege kürzt vom experimentellen Standpunkte großes φ und/oder kleines (M) die praktisch ermittelbare Kettenlänge,[17] mit dem Grenzwert $M(OH)_2$ des λ-Weges, $M_2(OH)_2$ des μ-Weges.

Im folgenden sei vorausgesetzt, daß φ' gegenüber $2(\Sigma_\lambda + \Sigma_\mu)$ vernachlässigbar ist, so daß die H_2O_2-Reaktion durch M praktisch quantitativ in Richtung der Polymerisation abgelenkt wird; es ist dann

[16] S. Anm. 5.

[17] Ist $n_{\text{exp max}}$ der „M-Gehalt" des „höchsten" experimentell noch auffindbaren Polymers, so ist im Falle des λ-Weges $p_{\text{exp max}} = n_{\text{exp max}}$, während in Gegenwart von μ-Reaktionen eine Aussage über $p_{\text{exp max}}$ naturgemäß nicht gemacht werden kann.

$$\frac{1}{2}\sum \alpha_n n = \frac{dx}{d\xi},$$

wenn mit x bzw. ξ zur Zeit t der Verbrauch an M bzw. an H_2O_2 (Mol/l) bezeichnet wird.

Unter dieser Voraussetzung läßt sich die *Kinetik des isoliert angenommenen λ-Weges* exakt durchführen:

$$\varphi = 2\,\Sigma_\lambda = 2\,\varkappa_0\,(M)\,(\mathrm{OH});$$

aus dem Zusammenhalt der Stationaritätsbedingungen für $(\bar{M}_p\,\mathrm{OH})$ und $(\bar{M}_{p+1}\,\mathrm{OH})$ ergibt sich leicht

$$(\bar{M}_p\,\mathrm{OH}) = \frac{\varphi}{2\,(M)} \cdot \frac{1}{\varkappa_p \sum_{\varrho=1}^{\varrho=p} \frac{\lambda_\varrho}{\varkappa_\varrho}\left(1 + \frac{\varphi}{2\,\varkappa_0\,(M)^2}\right)}$$

und hieraus in weiterer Folge unter Einsetzung dieses Wertes für $(M_p\,\mathrm{OH})$:

$$-\frac{d\,(M)}{dt} = v = \frac{\varphi}{2\,\varkappa_0\,(M)}\, p \sum_1^\infty p\,\lambda_p\,(\bar{M}_p\,\mathrm{OH}) = (M)\, p \sum_0^\infty \varkappa_p\,(\bar{M}_p\,\mathrm{OH}),$$

$$\frac{d\,(M_p(\mathrm{OH})_2)}{dt} = \lambda_p\,\frac{\varphi}{2\,\varkappa_0\,(M)}\,(\bar{M}_p\,\mathrm{OH}).$$

Kann die Aufteilung von $\bar{M}_p\,\mathrm{OH}$ in die Partnerschaft mit M und OH als unabhängig von p angenommen werden, $\frac{\lambda_p}{\varkappa_p} = \gamma$, so vereinfachen sich diese Formeln, wenn

$$\frac{\gamma}{2\,\varkappa_0} \cdot \frac{\varphi}{(M)^2} = \zeta$$

gesetzt wird, zu

$$(M_p\,\mathrm{OH}) = \frac{\varphi}{2\,(M)} \cdot \frac{1}{\varkappa_p\,(1+\zeta)^p},$$

$$-\frac{d\,(M)}{dt} = v = \frac{\varphi}{2}\,\zeta\, p \sum_1^\infty \frac{p}{(1+\zeta)^p} =$$

$$= \frac{\varphi}{2}\,\zeta \cdot \frac{1+\zeta}{\zeta^2} = \frac{\varkappa_0}{\gamma}\,(M)^2 + \frac{\varphi}{2}$$

$$\frac{d\,[M_p\,(\mathrm{OH})_2]}{dt} = \frac{\varphi}{2}\,\frac{\zeta}{(1+\zeta)^p}; \quad \alpha_p = \frac{\zeta}{(1+\zeta)^p}.$$

Da der Ausdruck $\frac{\zeta}{(1+\zeta)^p}$ ein Maximum passiert, wenn $\zeta = \frac{1}{p-1}$, so bildet sich zur Zeit t jenes Polymer pro Volumeinheit am reichlichsten, und zwar mit der Geschwindigkeit $\frac{\varphi}{2}\,\frac{(p-1)^{p-1}}{p^p}$, dessen „$M$-Gehalt" p der Beziehung $v = \frac{\varphi}{2}\,p$ entspricht.

Ist, wie dies im allgemeinen der Fall ist, $\varphi \ll v$, so entartet die Polymerisationsgeschwindigkeit zu

$$-\frac{d(M)}{dt} = v \doteq \frac{\varkappa_0}{\gamma}(M)^2;^{18} \quad \frac{(M)_0 - (M)}{(M)} \doteq (M)_0 \frac{\varkappa_0}{\gamma} t;^{19} \quad \zeta \doteq \frac{\varphi}{2v};$$

$$\frac{1}{2}\sum \alpha_n n = \frac{dx}{d\xi} = \frac{v}{\varphi} \doteq \frac{\varkappa_0}{k\gamma} \cdot \frac{((M)_0 - x)^2}{(a-\xi)(b-\xi)},$$

wenn $(M)_0$, a und b die Anfangskonzentrationen von M, H_2O_2 und $X^{\mu+}$ sind, woraus sich durch Integration der Zusammenhalt zwischen x und ξ ergibt. Dieser ist für den Fall $a = b$:

$$\frac{x}{(M)_0 - x} \doteq \frac{\varkappa_0 (M)_0}{k\gamma a} \frac{\xi}{a-\xi};$$

für den gleichen Fall ergibt sich

$$\bar{\pi} \doteq \frac{2\frac{\varkappa_0}{\gamma}(M/)^2}{k a^2} \cdot \frac{1 + a k t}{1 + (M_0)\frac{\varkappa_0}{\gamma} t}.$$

Die *Kinetik des isoliert angenommenen μ-Weges* läßt sich nicht exakt durchführen. Soweit ich sehe, sind es hier lediglich zwei Sonderfälle, die einer Berechnung zugänglich sind: der folgende[20] erscheint mir vom

[18] Daß in dem Bereiche $\varphi \ll v$ die Polymerisationsgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit der polymerisierenden H_2O_2-Reaktion praktisch unabhängig ist, hat seinen Grund darin, daß φ und $(M_p\,\mathrm{OH})$ $(\lim p = \infty)$ einander antibat sind. — Diese praktische Unabhängigkeit muß zur Folge haben, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit eines gegebenen Monomers gegebener Konzentration in dem Bereiche $\varphi \ll v$ von der Natur der polymerisierenden H_2O_2-Reaktion praktisch nicht beeinflußt wird.[5]

[19] Die Ableitung in der Publikation von *J. H. Baxendale, M. G. Evans* und *J. K. Kilham*, l. c., S. 670, setzt λ_p und $\varkappa_p$ von vornherein unabhängig von p voraus; unter der dortigen Bezeichnung (A), „the concentration of growing polymer chains", ist wohl $p\sum_1^\infty (\overline{M}_p\,\mathrm{OH})$ zu verstehen (?).

[20] Der andere, kinetisch jedoch kaum in Betracht kommende Fall wäre der, daß jedes der M_pOH-Radikale ausschließlich mit sich selbst reagiere, unter Bildung von $M_{2p}(\mathrm{OH})_2$. Immerhin ist das Ergebnis dieser Reaktionsweise interessant genug, um angemerkt zu werden: Ist

$$\beta_p = \frac{\varkappa_p}{4\mu_{pp}}, \quad R_1 = \sqrt{1 + \frac{2\varphi}{\varkappa_1 \beta_1 (M)^2}} - 1;$$

$$R_p = \sqrt{1 + 2\frac{\varkappa_{p-1}\beta_{p-1}}{\varkappa_p \beta_p} R_{p-1}} - 1,$$

so wird

$$(\overline{M}_p\,\mathrm{OH}) = \beta_p (M) R_p \quad \text{und} \quad -\frac{d(M)}{dt} = v = (M)\, p\sum_0^\infty \varkappa_p (\overline{M}_p\,\mathrm{OH}) = \infty.$$

kinetischen Standpunkte aus als Grenzfall wert, diskutiert zu werden: edes der $\bar{M}_p$ OH-Radikale ($p = 1 \to \infty$) reagiere praktisch lediglich nit M_1 OH, jenem Radikal, das in überwiegender Konzentration gebildet wird, und das in Partnerschaft mit jedem der M_p OH's unter allen $\bar{M}_q$ OH's wohl sicherlich den größten Geschwindigkeitskoeffizienten aufweist. Diesfalls gilt für die Stationarität von $(\bar{M}_1\,\mathrm{OH})$:

$$\varphi = \varkappa_0 (M)\,(\mathrm{OH}) = (M_1\,\mathrm{OH}) \left[{}_p\sum_1^{\infty} \mu_{p1} (\bar{M}_p\,\mathrm{OH}) + \mu_{11} (M_1\,\mathrm{OH}) + \varkappa_1 (M) \right],$$

welche Bedingung im Verein mit der stöchiometrischen Beziehung[21]

$$\varphi = 2\,\Sigma_\mu = 2\,(\bar{M}_1\,\mathrm{OH})\ {}_p\sum_1^{\infty} \mu_{p1}\,(\bar{M}_p\,\mathrm{OH})$$

zu

$$(\bar{M}_1\,\mathrm{OH})\,[\mu_{11}\,(M_1\,\mathrm{OH}) + \varkappa_1\,(M)] = \frac{\varphi}{2}$$

und mithin zu

$$(\bar{M}_1\,\mathrm{OH}) = \frac{\varkappa_1\,(M)}{2\,\mu_{11}} \left[\sqrt{\frac{2\,\varphi\,\mu_{11}}{\varkappa_1^{\,2}\,(M)^2} + 1} - 1 \right]$$

führt.

Aus dem Zusammenhalt der Stationaritätsbedingungen für $(\bar{M}_p\,\mathrm{OH})$ und $(\bar{M}_q\,\mathrm{OH})$ ergibt sich

$$(\bar{M}_p\,\mathrm{OH}) = \frac{\varkappa_1\,(M_1\,\mathrm{OH})}{\varkappa_p \left(1 + \varepsilon \dfrac{(\bar{M}_1\,\mathrm{OH})}{(M)}\right)^{p-1}},$$

sofern die Aufteilung von $\bar{M}_p$ OH in die Partnerschaft mit M_1 OH und M unabhängig von p angesehen wird: $\frac{\mu_{p1}}{\varkappa_p} = \varepsilon$.

Demnach ist

$$-\frac{d\,(M)}{dt} = v = {}_p\sum_1^{\infty} \mu_{p_1}\,(p+1)\,(\bar{M}_p\,\mathrm{OH})\,(\bar{M}_1\,\mathrm{OH}) = (M)\ {}_p\sum_0^{\infty} \varkappa_p\,(\bar{M}_p\,\mathrm{OH}) =$$

$$= \varkappa_1\,(M) \left[\frac{(M)}{\varepsilon} + (M_1\,\mathrm{OH}) \right] + \varphi =$$

$$= \frac{\varkappa_1\,(M)^2}{\varepsilon} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varkappa_1} \frac{\varphi}{(M)^2} + 1} - 1 \right) \right] + \varphi .$$

Ist $\frac{\varepsilon}{\varkappa_1} \frac{2\,\varphi}{(M)^2} \ll 1$, so daß $\frac{\varphi}{v} \ll 1$, so wird

$$-\frac{d\,(M)}{dt} = v \doteq \frac{\varkappa_1}{\varepsilon}\,(M)^2,$$

[21] Wieder unter der Annahme, daß φ' gegenüber $2\,\Sigma_\mu$ vernachlässigbar ist.

formal derselbe Zusammenhang wie im Falle des — isoliert angenommenen — λ-Weges, unter Ersatz des Geschwindigkeitskoeffizienten $\frac{\varkappa_0}{\gamma}$ durch $\frac{\varkappa_1}{\varepsilon}$; die übrigen Beziehungen ergeben sich analog.

Um den μ-Weg *in seiner Allgemeinheit* rechnerisch zugänglich zu machen, wird vielfach so vorgegangen, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten μ_{pq}[22] in den Summanden von Σ_μ in je zwei, lediglich je von $\bar{M}_p\,\mathrm{OH}$ bzw. $\bar{M}_q\,\mathrm{OH}$ abhängige Faktoren, „"reactivities" representative of the two active polymers,"[23] zerlegt werden, in der Weise,[24] daß

$$\mu_{pq} = \mu_p \mu_q \text{ für } p \neq q,$$
$$= \frac{\mu_p^2}{2} \quad „ \quad p = q;$$

dann entartet $2\,\Sigma_\mu$ zu einem Quadrat $\left(\left[\sum_1^\infty{}' p\,\mu_p\,(\bar{M}_p\,\mathrm{OH})\right]^2\right)$, wodurch die Schwierigkeit der rechnerischen Behandlung des μ-Weges behoben wäre.

Die genannte Annahme, die weitgehend die Literatur über Polymerisation beherrscht, an dieser Stelle aber lediglich in bezug auf Polymerisation durch H_2O_2 diskutiert sei, scheint mir indessen theoretisch nicht hinreichend fundiert. Laut dieser Annahme sind die Faktoren μ_p dahin definiert, daß zur Zeit t für die Geschwindigkeit G_{p+p} der Bildung von $M_{2p}\,(\mathrm{OH})_2$ gilt: $G_{p+p} = \frac{\mu_p^2}{2}\,(\bar{M}_p\,\mathrm{OH})^2$; das heißt, daß zum gleichen Zeitpunkt für die Geschwindigkeit G_{p+q} der Bildung von $M_{p+q}\,(\mathrm{OH})_2$ gilt: $G_{p+q} = 2 \mid \overline{G_{p+p} \cdot G_{q+q}}$. Die genannte Annahme schließt also eine Beziehung ein, die, soweit ich sehe, sonst in der chemischen Kinetik nirgends Bestätigung gefunden hat, daß nämlich die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen zwei Molgattungen A und B berechenbar ist aus der Geschwindigkeit der Reaktion zwischen A und A einerseits und jener zwischen B und B andererseits; sie enthält die Annahme, daß die Zahl

[22] Es sei bemerkt, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten μ_{pq} in der Literatur offenbar vielfach auf die Zahl der pro Zeiteinheit verschwindenden Radikale und nicht auf die der entstehenden Polymere (s. Anmerkung 10) bezogen sind, was für den Fall $p = q$ von Bedeutung wird; eine solche Definition ist natürlich durchaus möglich, doch sollte sie ausdrücklich vermerkt werden; die gelegentliche Benennung solcher Geschwindigkeitskoeffizienten als „Reaktionskonstante" („reaction constant") [*E. F. G. Herington* und *Allan Robertson*, Trans. Faraday Soc. **38**, 490 (1942)] scheint mir keine glückliche.

[23] *A. C. Cuthbertson, G. Gee* und *E. K. Rideal*, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **170**, 303 (1939).

[24] S. bezüglich der Definition der Geschwindigkeitskoeffizienten Anmerkung 10.

wirksamer Zusammenstöße lediglich durch die Eigenschaften der Partner, nicht auch durch die Eigenart der Zusammenstöße bedingt ist; sie führt zu der Folgerung — mit P sei ein sehr hoher Betrag von p bezeichnet —, daß, wenn die Geschwindigkeit zwischen zwei $\overline{M}_P$ OH-Radikalen nahezu Null (oder schlechthin Null) ist, diese auch zwischen $\overline{M}_P$ OH und $\overline{M}_p$ OH für jedes noch so kleine p äußerst klein (oder schlechthin Null) ist.

Ein weiterer Schritt in gleicher Richtung innerhalb der hier behandelten Kinetik der Polymerisation durch H_2O_2 ist die Gleichsetzung[25] aller Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen zwischen den $\overline{M}_p$ OH's und $\overline{M}_q$ OH's, unabhängig von dem Betrage von p und q, eine Annahme, gleichbedeutend mit der Aussage, daß den $\overline{M}_p$ OH-Radikalen in ihren Reaktionen untereinander ($p, q = 1 \rightarrow \infty$) jedes individuelle kinetische Verhalten fehlt.[26]

Die außerordentliche Kompliziertheit der Polymerisationsvorgänge mit ihren theoretisch „mehrfach unendlich vielen" Geschwindigkeitskoeffizienten erheischt selbstverständlich eine Reihe vereinfachender Annahmen, um ihre Kinetik beherrschen zu können. Unbeschadet der experimentellen Bestätigung, die solche Annahmen finden, wie eine solche z. B. in dem vielfach aufgefundenen „Wurzelgesetz" vorliegt, dürfte es wünschenswert sein, womöglich über diese offenbaren Mittelwertergebnisse hinaus schrittweise zu einem detaillierteren Einblick in die Reaktionslinien vorzudringen. Es mag sein, daß die Vielfältigkeit der H_2O_2-Reaktionen mit ihrer außerordentlich großen Abstufung ihrer Geschwindigkeit[27] und bei möglichst weiter Variation ihrer Partner-

[25] In richtigerer Ausdrucksweise: Geschwindigkeitskoeffizient μ, wenn $\neq q$; $\frac{\mu}{2}$, wenn $p = q$. Diese Annahme [*J. H. Baxendale, S. Bywater* und *M. G. Evans*, Trans. Faraday Soc. **42**, 675 (1946)] schließt völlige kinetische Identität aller $\overline{M}_p$ OH-Radikale ein; nur eine solche, in ihrer Allgemeinheit noch wohl wenig wahrscheinliche Koeffizientenwahl würde im Sinne obiger Ausführung zu allgemeiner Berechenbarkeit des μ-Weges führen.

[26] S. *J. H. Baxendale* und *M. G. Evans*, Trans. Faraday Soc. **43**, 210 (1947).

[27] Es ist offenbar, wie bereits eingangs erwähnt, der großen Umsetzungsgeschwindigkeit zwischen H_2O_2 und Fe^{++} zuzuschreiben, daß sich die an Hand dieser speziellen H_2O_2-Reaktion der Diskussion unterworfenen Messungen (s. die Gruppe der in Anmerkung (2) erwähnten Arbeiten) auf Zeitpunkte beziehen, zu welchen rund 40%, ja selbst 75% der polymerisierenden H_2O_2-Reaktion bereits abgelaufen waren. Demgegenüber wäre es offenbar gerade der Anfangsverlauf — die (M), t-Kurven (l. c.) zeigen keinerlei Störung, etwa in Hinblick auf Induktionsperioden — und der Zusammenhalt der einsetzenden Reaktionsgeschwindigkeit mit möglichst weit abgeänderten Anfangsbedingungen, die einem Einblick in die Kinetik förderlich wären. Dieser Anfangsverlauf läßt sich indessen, wie auch von den Autoren[2] vermerkt wird, der von ihnen entwickelten Kinetik nicht einordnen. Vielmehr scheint dieser für eine „Zumischung" des λ-Weges (oder etwa des

konzentrationen ein Mittel an die Hand geben kann, in diesem Sinne — trotz des engen Gebietes erreichbarer Homogenität — einige Fortschritte zu erzielen.[28]

Zusammenfassung.

Die Kinetik der Polymerisation durch Wasserstoffsuperoxyd wird in Zusammenhalt mit der in der Literatur entwickelten Theorie diskutiert.

Meinem Kollegen und Freund Dr. *H. Tompa* danke ich für vielfache klärende Diskussionen.

erörterten μ_{p1}-Weges) zu sprechen. Denn mit steigendem q, der Reaktionsgeschwindigkeit der H_2O_2-Fe^{++}-Reaktion, und bei festgehaltener Konzentration des Monomers scheint die Polymerisationsgeschwindigkeit v in der Tat einem Werte zuzustreben, der von q unabhängig ist, wie dies der isoliert angenommene λ- bzw. — unter gewissen Voraussetzungen — μ_{p1}-Weg verlangt; man beachte die nachfolgende Tabelle, der die Ergebnisse von *J. H. Baxendale, M. G. Evans* und *J. K. Kilham* [Trans. Faraday Soc. **42**, 668 (1946)] zugrunde gelegt sind:

$(M_0) = 0{,}175$; $(H_2O_2) = (Fe^{++})$; $k = 4 \times 10^3$.

$(H_2O_2)_{t=0} \cdot 10^5$	$v_{t=0} \cdot 10^2$	$\left(\frac{\Delta v}{\Delta q}\right)_{t=0} \cdot 10^{-3}$
2,41	1,00	
		1,08
4,83	1,76	
		0,37
9,67	2,8	
		0,09
19,34	3,8	

Das Verhältnis zwischen den Anfangsgeschwindigkeiten $(r)_{t=0}$ für $(H_2O_2) \cdot 10^5 = 2{,}41$ und 19,34 müßte nach der l. c. entwickelten Kinetik 8,0 anstatt 3,8 sein. Desgleichen spricht bei festgehaltenem q die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Konzentration des Monomers, die leider lediglich im Verhältnis 1 : 2 variiert worden ist, eher für eine Kinetik, an der die oben erörterten Mechanismen ihren Anteil haben.

In diesem Zusammenhange sei bemerkt, daß in der in Anmerkung 2 an dritter Stelle zitierten Arbeit die S. 678 angegebene Summation bzw. Integration nicht zutreffend ist; die auf derselben Seite wiederholt auftretenden Faktoren $(r - 2)$ bedürfen gleichfalls einer Korrektur.

[28] In diesem Zusammenhange sei auf meine Diskussionsbemerkung zu den Ausführungen von *H. W. Melville* und *G. M. Burnett* verwiesen [Discussions of the Faraday Society, **2**, 369 (1947)].

Zur Synthese der Aminosalicylsäuren.[1]

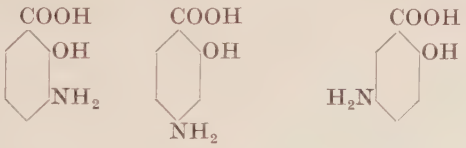
Von

F. Wessely, K. Benedikt und **H. Benger.**

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Wien.

(*Eingelangt am 20. Juli 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.*)

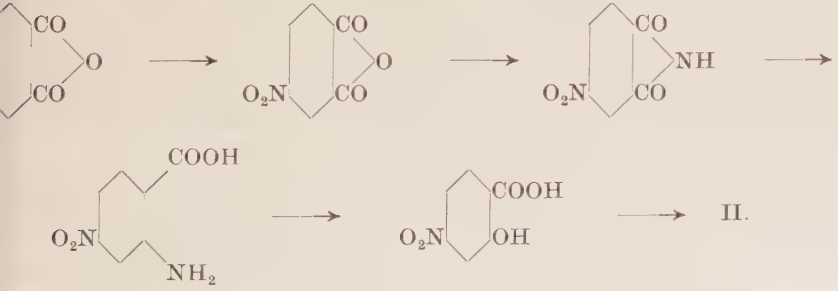
Von den theoretisch möglichen vier isomeren Aminosalicylsäuren sind bisher nur drei Verbindungen I bis III bekannt.



I. II. III.

I ist durch Reduktion der leicht durch Nitrierung von Salicylsäure erhältlichen 3-Nitrosalicylsäure gewonnen worden.[2]

II war bisher nur auf umständlichen Wegen zu erhalten. *Seidel* und *Bittner*[3] stellen sie auf dem untenstehend skizzierten Wege, vom Phthalsäureanhydrid ausgehend, dar:

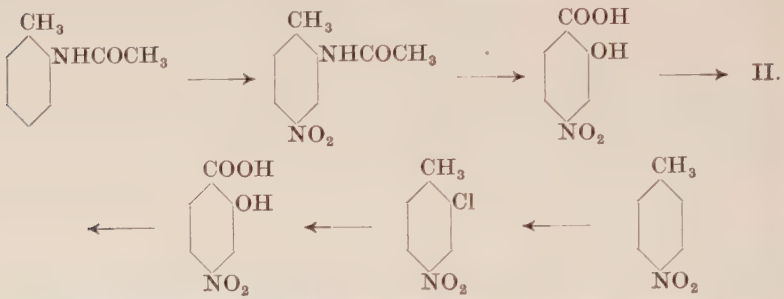


[1] Vorläufige Mitteilung, Mh. Chem. **79**, 185 (1948).

[2] *S. M. Karzew*, Chem. Zbl. **1936 I**, 1608.

[3] *H. Seidel* und *J. C. Bittner*, Mh. Chem. **23**, 418 (1902).

Andere Wege wurden von *Ullmann*[4] beschritten:



Eine dritte Synthese ergibt sich aus Versuchen von *Borsche*,[5] der, ausgehend von dem 2,4-Dinitrophenylessigsäuremethylester über den 5-Nitrobenzisoxazol-2-carbonsäureester, durch Behandlung dieser Verbindung mit Mineralsäuren bei Temperaturen über 100° direkt zur 2-Oxy-4-nitrobenzoesäure gelangt.

III ist erhalten worden: von der Salicylsäure aus über die 5-Nitro-[6] bzw. 5-Nitrososalicylsäure[7] durch Reduktion oder in einer eigentümlichen Reaktion durch katalytische Reduktion von m-Nitrobenzoesäure in Gegenwart von H_2SO_4 bei 30 atü und 150°.[8]

Besonders die Darstellung der für die Chemotherapie der Tuberkulose wichtigen 2-Oxy-4-amino-benzoesäure (p-Aminosalicylsäure = PAS) ist umständlich. Es war außerdem auffallend, daß keine einzige Aminosalicylsäure durch direkte Carboxylierung des entsprechenden Aminophenols dargestellt worden war. Der Grund dürfte wohl darin liegen, daß die *Kolbe-Schmidt*-Synthese wegen der großen Empfindlichkeit der Aminophenole gegen Sauerstoff bei Gegenwart von Alkali schlecht anwendbar ist.

Im Laufe von anderen Arbeiten über Phenole haben wir gefunden, daß sich diese mit trockenem Kaliumcarbonat gemischt durch Kohlendioxyd bei höherer Temperatur und höherem Druck in die entsprechenden Oxycarbonsäuren überführen lassen. Bei Durchsicht der Literatur fanden wir, daß diese Methode schon von *Marasse*[9] beim Phenol angewandt worden war. Bei ihr fällt die Darstellung der empfindlichen Phenolate weg und sie ist geeignet, auch empfindliche Phenole einer direkten Carboxylierung zu unterwerfen. Mit Hilfe dieser Methode gelingt es auch, die Aminosalicylsäuren in guter Ausbeute zu erhalten. Vom o- bzw.

[4] *F. Ullmann* und *C. Wagner*, Liebigs Ann. Chem. **355**, 359 (1907). — *F. Ullmann* und *J. B. Uzbachian*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1801 (1903).

[5] *W. Borsche*, Liebigs Ann. Chem. **390**, 1 (1912).

[6] *S. M. Karzew*, l. c.

[7] *W. Gulinow*, Chem. Zbl. **1928 I**, 1327.

[8] Chem. Zbl. **1942 I**, 1054; A. P. 2198249.

[9] *S. Marasse*, Frdl., Handbuch Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. III, 821 (1890—94); IV, 152 (1894—97).

o-Aminophenol ausgehend, gelangten wir zu I bzw. III mit den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkten. Hingegen lag der Schmelzpunkt der von uns aus m-Aminophenol dargestellten Oxy-amino-benzoesäure bei 149°, während von *Seidel* und *Bittner*[3] für die PAS II 220° angegeben wurde. Zur Klärung dieser Unstimmigkeit haben wir für unsere Verbindung den Konstitutionsbeweis geführt. Da sie sich in die 2-Methoxy-terephthalsäure überführen ließ, kommt der Verbindung vom Schmp. 149° die Konstitution II zu. Außerdem haben wir die Synthese von *Seidel* und *Bittner* nachgearbeitet und erhielten auch hier eine bei 149° schmelzende Aminosalicylsäure. Vermutlich hatten diese Autoren das Chlorhydrat der PAS, das bei 224° schmilzt, in Händen.

In der Literatur war noch eine 2-Amino-4-oxy-benzoesäure mit dem Schmelzpunkt 145° beschrieben, die durch Einwirkung von Kohlendioxyd unter Druck auf m-Aminophenol in einer wäßrigen Lösung von K_2CO_3 erhalten worden war.[10] Auch diese Verbindung ist mit der PAS identisch, wie auch von anderer Seite gefunden wurde.[11] Die Carboxylierung von Aminophenolen in wäßriger Lösung gelingt aber nur beim m-Aminophenol und nicht beim o- und p-Isomeren. Die Verhältnisse liegen hier genau so wie bei den Dioxybenzolen, von welchen nur das Resorcin in wäßriger Lösung bei Gegenwart eines Alkalicarbonates carboxylierbar ist.

Versuche, das unterschiedliche Verhalten der isomeren Aminophenole bei der Carboxylierung nach *Marasse* und in wäßriger Lösung einem Verständnis näherzubringen, stoßen heute noch auf sehr große Schwierigkeiten. Denn dazu wäre die richtige Abschätzung der für die Substitution am Benzolkern in Betracht zu ziehenden Effekte (induktiver, mesomerer und allgemeiner) nötig, und zwar unter den weitgehend verschiedenen Reaktionsbedingungen, wie sie bei den betrachteten Reaktionen vorliegen.

In einer anderen Arbeit werden wir weitere Erfahrungen mit der Carboxylierung nach *Marasse* mitteilen, von welchen die Tatsache besonderes Interesse erregt, daß die Reaktion nicht mit trockenem Na_2CO_3 durchführbar ist.

Experimenteller Teil.

Carboxylierung der Aminophenole mit trockenem K_2CO_3 unter Druck.

1. *2-Oxy-3-amino-benzoesäure.* 2 g o-Aminophenol wurden mit 10 g trockenem K_2CO_3 innig verrieben, in einem Autoklaven nach dem Auf-

[10] D. R. P. 50835, Frdl., Handbuch Fortschr. Teerfab.-Fabrikat. II, 139 (1887—1890).

[11] *D. D. Martin, F. S. Springer, T. G. Dempsey, C. C. Goodacre* und *D. E. Seymour*, Nature (London) **161**, 435 (1948). — *J. T. Sheehan*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1665 (1948). — *H. Erlenmeyer, B. Prijs, E. Sorkin* und *E. Suter*, Helv. chim. Acta **31**, 988 (1948).

pressen von 50 atü CO_2 14 Stunden auf 220° erhitzt. Die wäßrige Lösung des Reaktionsproduktes brachte man nach dem Ansäuern gegen Kongopapier im Vak. zur Trockene. Der Salzrückstand wurde dann mit 25 ccm absol. Methanol und 1 ccm konz. H_2SO_4 5 Stunden am Wasserbad gekocht und der gebildete Ester nach seiner Freisetzung mit $NaHCO_3$ in Äther aufgenommen. Nach der Destillation bei 0,1 mm, wobei der Ester bei 100° Badtemp. überging, und nachfolgender Kristallisation erhielten wir Kristalle, die entsprechend den Angaben der Literatur bei 90° schmolzen.[12] Ausbeute 5% d. Th.

Der zeitbedingte Materialmangel hinderte uns, Versuche unter geänderten Reaktionsbedingungen auszuführen. Wir sind der Meinung, daß sich die Ausbeute vor allem durch Änderung der bei der Carboxylierung eingehaltenen Temp. wesentlich verbessern ließe.

2. *2-Oxy-5-amino-benzoesäure.* 15 g p-Aminophenol-chlorhydrat wurden mit 50 g geglühtem K_2CO_3 innig vermischt, nach dem Aufpressen von 50 atü CO_2 8 Stunden auf 200° erhitzt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten in Wasser gelöst, von wenig Ungelöstem abfiltriert und mit der ber. Menge HCl neutralisiert. Die ausgefällte Rohsäure, die in einer Menge von 12 g (76% d. Th.) anfällt, liefert nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser unter Kohlezusatz die reine Aminosalicylsäure mit dem Schmp. 270° (u. Zers.); in der Literatur[13] ist 280° angegeben.

Man kann auch, wie oben beschrieben, den Methylester isolieren, der entsprechend den Angaben der Literatur bei 96° schmolz.[14]

Versuche zur Carboxylierung in wäßriger Lösung schlugen fehl. 3,5 g p-Aminophenol-chlorhydrat wurden mit 15 g $KHCO_3$ verrieben und mit 10 ccm Wasser nach Aufpressen von 50 atü CO_2 16 Stunden auf 95° erhitzt. Bei der Aufarbeitung wurden 94% unverändertes p-Aminophenol zurückgewonnen und keine Aminosalicylsäure gefunden.

3. *2-Oxy-4-amino-benzoesäure (PAS).* 2,3 g m-Aminophenol wurden mit 20 g trockenem K_2CO_3 gemischt und nach dem Aufpressen von 40 atü CO_2 12 Stunden auf 180° erhitzt. In wenig Wasser gelöst, von eventuellen Verunreinigungen abfiltriert und mit HCl im Überschuß versetzt, wurde in 87%iger Ausbeute praktisch reines Chlorhydrat der PAS vom Schmp. 228° (u. Zers.) erhalten.

Zur Gewinnung der freien PAS kann man entweder das in Wasser suspendierte Chlorhydrat mit Äther erschöpfend extrahieren; dabei geht die PAS quantitativ in den Äther. Oder man löst das rohe Carboxylierungsprodukt in Wasser und versetzt mit HCl bis zu einem p_H 2 bis 3, worauf die PAS zum größten Teil ausfällt. Aus dem Filtrat gewinnt man

[12] *A. Einhorn* und *B. Pfyl*, Liebigs Ann. Chem. **311**, 42 (1900).
[13] *E. Grandmougin*, Ber. dtsch chem. Ges. **39**, 3930 (1906).
[14] *L. Gattermann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1934 (1894).

durch Versetzen mit konz. HCl noch den Rest der Säure als Chlorhydrat. Der Schmp. der PAS liegt bei 149° unter quantitativer CO_2-Abspaltung und Bildung von m-Aminophenol.

Überführung der PAS in 2-Methoxy-terephthalsäure. 0,258 g PAS wurden in 1,5 ccm Eisessig gelöst, mit Eis gekühlt, 0,45 ccm konz. HCl zugesetzt und langsam eine Lösung von 0,185 g $NaNO_2$ in 2 ccm Wasser zugegeben. Diese Diazolösung wurde in eine auf 100° erwärmte Mischung von 0,45 g $CuSO_4$ (gelöst in 1,9 ccm Wasser) und 0,48 g KCN (in 1,5 ccm Wasser gelöst) gegossen. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen; ohne die gebildete 2-Oxy-4-cyanbenzoesäure zu isolieren, wurde der Rückstand der Ätherlösung $^1/_2$ Stunde mit 3 ccm 10%iger Natronlauge gekocht. Die alkalische Lösung wurde dann weiter mit Dimethylsulfat im Überschuß behandelt, nach Beendigung der Methylierung mit HCl angesäuert, ausgeäthert und der Rückstand der ätherischen Lösung bei 0,1 mm destilliert. Neben viel Dimethyläther der β-Resorcylsäure wurde in kleiner Menge eine Säure vom Schmp. 270 bis 280° erhalten, die mit einer Probe von 2-Methoxy-terephthalsäure keine Schmelzpunktsdepression ergab. Auch der mit Diazomethan dargestellte Methylester, der bei 71 bis 73,5° schmolz, gab mit einem Vergleichspräparat keine Depression.

Als Nebenprodukt erhielten wir bei diesem Versuche auch noch 2-Oxy-4-chlorbenzoesäure vom Schmp. 207°.

Bei der Darstellung der PAS nach der Methode von *Seidel* und *Bittner* folgten wir den Angaben dieser Autoren, nur die Reduktion der 4-Nitrosalicylsäure wurde katalytisch mit Pd-Mohr in alkoholischer Lösung durchgeführt. Die so erhaltene Aminosalicylsäure zeigte ebenfalls den Schmp. 149° (u. Zers.) und gab mit der durch direkte Carboxylierung aus m-Aminophenol erhaltenen PAS keine Depression.

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.

LVII. Mitteilung: Notiz über das 2,3,10,11-Dibenzperylenchinon-(1,12).

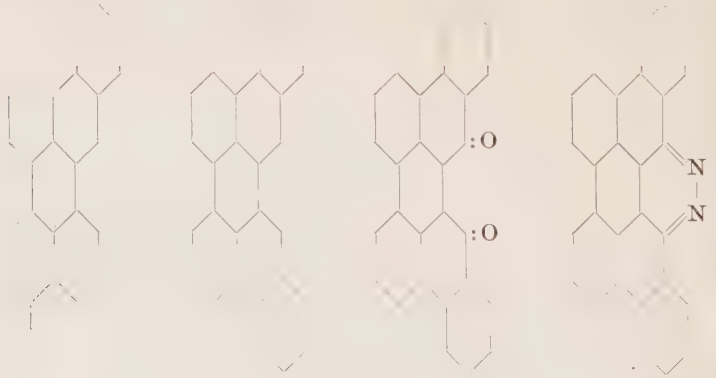
Von

A. Zinke.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 23. Juli 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Durch Behandeln von Phenanthren bzw. 9-Bromphenanthren mit Aluminiumchlorid in siedendem Benzol gewann *E. Clar*[1] einen Kohlenwasserstoff, dem er die Struktur eines 2,3,10,11-Dibenzperylens (II) zuschrieb. *A. Zinke*[2] und *E. Ziegler* konnten aber zeigen, daß diese Verbindung ein 2,3,8,9-Dibenzperylen (I) ist. Das Ergebnis der spektroskopischen Untersuchungen *E. Schaunsteins*[3] und *E. Bürgermeisters* bestätigt diese Auffassung. Das UV-Absorptionsspektrum des aus dem Kohlenwasserstoff erhaltenen Chinons entspricht im Typus dem des Perylen-3,9-Chinons. Da ein Chinon dieser Art nur aus dem 2,3,8,9-Dibenzperylen entstehen kann, muß dem Kohlenwasserstoff von *Clar* die Formel I zukommen.



I. II. III. IV.

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 846 (1932).
[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 115 (1941); **75**, 148 (1942).
[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 205 (1943).

Das isomere 2,3,10,11-Dibenzperylen (II) synthetisierten *A. Zinke*[2] und *E. Ziegler* aus 9,9'-Diphenanthryl mit Hilfe der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Backschmelze. Das aus II durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig erhältliche Chinon unterscheidet sich in seinen Eigenschaften vom *Clar*schen Chinon, es könnte ein 4,9- oder ein 1,12-Chinon (III) sein. Ersteres wird sich bilden, wenn der Kohlenwasserstoff II analog dem Perylen reagiert.[4] Er baut sich aber aus zwei Phenanthrenresten auf, daher besteht auch die Möglichkeit, daß die Oxydation an den 1,12-Stellen unter Bildung eines 1,12-Chinons (III) angreift. Auf Grund der Eigenschaften des aus II gewonnenen Oxydationsproduktes vermuteten *A. Zinke*[2] und *E. Ziegler*, daß es das Dibenzperylenchinon-1,12 (III) ist. Die Untersuchung der UV-Absorption brachte in diesem Falle kein eindeutiges Ergebnis. Die Stellung der Carbonylgruppen ließ sich aber durch Darstellung eines Azins entscheiden. Durch Kochen mit Hydrazin geht das Chinon aus dem Kohlenwasserstoff II in ein Azin über, dem die Formel IV zukommen muß. Das fragliche Chinon ist demnach das 2,3,10,11-Dibenzperylenchinon-1,12 (III).

Darstellung des Azins IV *(L. Cermak)*.

0,05 g Dibenzperylenchinon III wurden in 3 ccm Pyridin gelöst und zur siedenden Lösung 1 ccm einer 50%igen Hydrazinhydratlösung zugefügt. Durch $^1/_2$stündiges Kochen wurde die Reaktion beendet. Nach dem Erkalten wurde filtriert und der gelbe Rückstand mit Pyridin und Alkohol gewaschen. Durch Umkristallisieren aus siedendem Nitrobenzol erhält man gelbe Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bis 360° erleidet die Verbindung keine Veränderung.

$C_{28}H_{14}N_2$ (378,1). Ber. C 88,87, H 3,73, N 7,40.
Gef. C 88,62, H 3,69, N 7,27.

[4] *A. Zinke* und Mitarbeiter, Mh. Chem. **40**, 405 (1919); **44**, 365 (1923).

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.

LVIII. Mitteilung: Über das 2,3,10,11-Dinaphtho-perylen.

Von

A. Zinke, F. Bossert und E. Ziegler.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 23. Juli 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Beim Behandeln von in Benzol suspendiertem Chrysen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{36}H_{20}$, den *B. Schiedt*[1] näher untersuchte. Aus der Bruttoformel ist zu ersehen, daß er aus 2 Mol. Chrysen durch Dehydrierung entstanden sein muß, für seine Struktur kommen demnach die Formeln I und II in Betracht.

Die Ergebnisse von Abbauversuchen führten *Schiedt* zur Auffassung, daß der neue Kohlenwasserstoff das 2,3,10,11-Dinaphtho-perylen I ist. Durch Oxydation mit Natriumbichromat in Eisessig erhielt er zwei Produkte, ein Chinon $C_{36}H_{18}O_3$ und eine Dicarbonsäure $C_{35}H_{16}O_6$.

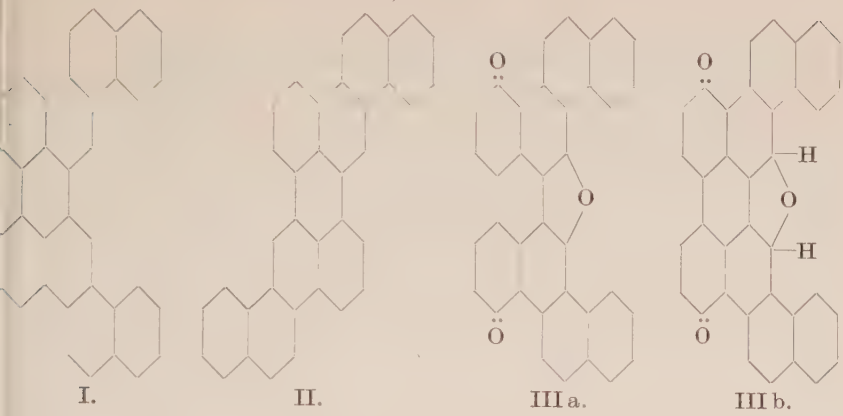
Dem Chinon schreibt *Schiedt* in Analogie zu Resultaten, die *E. Clar*[2] bei der Untersuchung eines aus Phenanthren mit Aluminiumchlorid gewonnenen Dibenzperylens erhielt, die Struktur eines 2,3,10,11-Dinaphtho-1,12-furano-perylenchinons-(4,9) IIIa oder seines Dihydroproduktes IIIb zu. Die Abbausäure soll eine Ketodicarbonsäure der Formel IV sein. Ihr weiterer Abbau mit Hilfe der Alkalischmelze lieferte zwei Phenanthren-carbonsäuren: die Phenanthren-monocarbonsäure-(1) und eine Phenanthren-dicarbonsäure mit unbekannter Stellung der Carboxylgruppen.

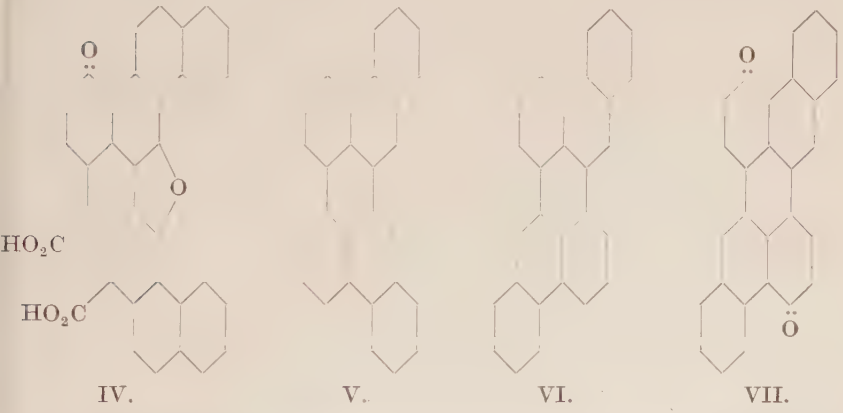
Bei der reduzierenden Acetylierung des Chinons entsteht ein Triacetylderivat, durch das nach *Schiedt* der Furansauerstoff nachgewiesen erscheint.

---

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1248 (1938); *Schiedt* gibt als Summenformel irrtümlich $C_{36}H_{18}$ statt $C_{36}H_{20}$ an.

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 846 (1932).





Die Beweisführung *Schiedts* stützt sich im wesentlichen auf die Analogie seiner Resultate mit den von *Clar* am Dibenzperylen aus Phenanthren erhaltenen. *A. Zinke*[3] und Mitarbeiter konnten aber zeigen, daß die Annahmen *Clars* nicht zutreffen. Der aus Phenanthren erhältliche Kohlenwasserstoff entspricht nicht der von *Clar* vorgeschlagenen Formel V, sondern der eines 2,3,8,9-Dibenzperylens (VI). Dieser Umstand veranlaßte uns, die Arbeit *B. Schiedts* zu überprüfen.

Den Ausgangsstoff gewannen wir nach den Angaben *Schiedts*.[1] Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs lieferte die von diesem Forscher beschriebenen Verbindungen: ein in braunroten Nadeln kristallisierendes Chinon (Schmp. 289°) und eine in gelbbraunen Nadeln kristallisierende Säure (Schmp. 268°).

[3] *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 115 (1941). — *A. Zinke, E. Ziegler* und *H. Gottschall*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 148 (1942). — *A. Zinke*, 57. Mitteilung, Mh. Chem. **80**, 202 (1949). — *E. Schauenstein* und *F. Bürgermeister*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 205 (1943).

Unsere Analysen des Chinons bestätigen die von *Schiedt* für diese Verbindung aufgestellte Formel $C_{36}H_{18}O_3$. Die reduzierende Acetylierung liefert, was schon *Schiedt* feststellte, eine Triacetylverbindung (Schmp. 287°). Ein Tribenzoylderivat (Schmp. 331°) läßt sich durch Schütteln der roten Küpe des Chinons mit Benzoylchlorid darstellen. Auch die Analysen dieser Verbindungen beweisen, daß die von *Schiedt* für das Chinon aufgestellte Formel zutrifft. Da es bei der Zinkstaubdestillation zum Ausgangsprodukt reduziert wird, kann bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs zum Chinon keine Ringaufspaltung stattgefunden haben. Zwei der O-Atome gehören den Chinoncarbonylen an. Eine Hydroxylgruppe kann nicht vorhanden sein, denn das Chinon ist in wäßriger Natronlauge auch in der Kochhitze unlöslich. *Schiedt* nimmt deshalb an, daß das dritte O-Atom Bestandteil eines Furanringes ist. Da das Chinon mit o-Phenylendiamin nicht reagiert, mit Hydrazinhydrat auch kein Azin bildet, schließt er o-Stellung der Carbonyle aus und schreibt dem Chinon die Strukturformel IIIa oder IIIb zu.

Diese Auffassung entbehrt aber einer gesicherten Begründung. Abgesehen davon, daß die Bildung eines Furanringes bei der Oxydation des Dinaphthoperylens höchst unwahrscheinlich ist,[4] besteht auch keine Analogie zwischen dem Oxydationsprodukt des aus Phenanthren mit Aluminiumchlorid darstellbaren Dibenzperylens VI und dem des Dinaphthoperylens. *Zinke*[3] und Mitarbeiter erbrachten den Beweis, daß das Chinon des Dibenzperylens VI der Summenformel $C_{28}H_{14}O_2$ entspricht, demnach kein drittes Sauerstoffatom enthält. Die *Clar*sche Formulierung dieses Chinons als ein Furanderivat trifft demnach nicht zu, es ist vielmehr ein 2,3,8,9-Dibenzperylenchinon-(4,10) (VII). Damit fällt auch einer der Gründe weg, die *Schiedt* zur Aufstellung der Formel III für sein Dinaphthoperylenchinon bewogen. Das experimentelle Material der Arbeit *B. Schiedts* reicht für eine gesicherte Aussage über die Struktur seines Dinaphthoperylenchinons nicht hin. Wir erweiterten es durch eine Untersuchung der Abbausäure. Unsere Versuche bringen einige neue Ergebnisse, die unseres Erachtens mit der *Schiedt*schen Strukturformel III nicht in Einklang zu bringen sind. Sie veranlassen uns, für das Dinaphthoperylenchinon die Formel VIII vorzuschlagen.

Schiedt findet für die Abbausäure die Bruttoformel $C_{35}H_{16}O_6$. Aus unseren Analysen der Säure und von einigen ihrer Derivate geht aber hervor, daß sie der Zusammensetzung $C_{36}H_{20}O_6$ entspricht. Bei der Oxydation des Dinaphthoperylens zur Säure bleiben demnach sämtliche C-Atome erhalten. vom Chinon $C_{36}H_{18}O_3$ unterscheidet sich die Säure durch den Mehrgehalt von drei Sauerstoff- und zwei Wasserstoffatomen. Vier Sauerstoffatome gehören zwei Carboxylgruppen an, denn die Säure

[4] S. die folgende Mitteilung.

ibt beim Behandeln mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff einen Dimethylester. Die beiden restlichen Sauerstoffatome müssen in Chinonarbonylen vorhanden sein, denn die Säure gibt in alkalischer Lösung ine rote Küpe.

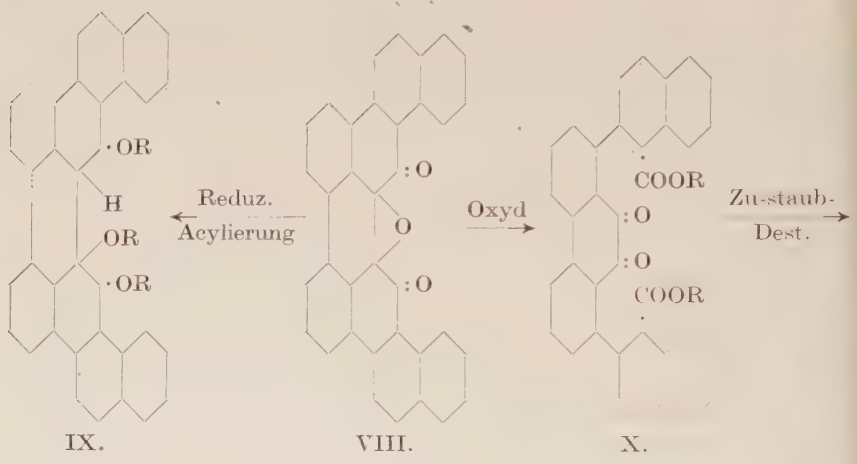
Durch Reduktion der Abbausäure mit Zinkstaub in Pyridin-Essig[1] bzw. mit Hydrazinhydrat in Pyridin entsteht eine in gelben Nadeln kristallisierende Verbindung. Sie gleicht in ihren Eigenschaften er von *Schiedt* beschriebenen und auf gleiche Art erhaltenen, unterscheidet sich aber von dieser im Schmelzpunkt und in den Analysenverten. Die von uns erhaltene Verbindung schmilzt bei 233°, *Schiedt* ibt für sein Reduktionsprodukt den Schmelzpunkt 331° an. Von Beeutung ist die Beobachtung, daß unser Reduktionsprodukt in kalter, väßriger Natronlauge unlöslich ist, beim Kochen aber in die Säure ückverwandelt wird. Dieses Verhalten erinnert an die von *R. Scholl*[5] ntdeckten Antrahydrochinon-carbonsäurelaktone. Durch Acetylierung er reduzierten Säure entsteht ein Monoacetylderivat, sie muß demnach ine Monooxy-laktoncarbonsäure sein.

Die Abbausäure selbst gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid n Pyridin eine Diacetylverbindung. Durch Zinkstaubdestillation entteht aus ihr ein Kohlenwasserstoff, dessen Analysenwerte einem Diaphthyl-phenanthren entsprechen. Dieser Befund wird durch die Ergebnisse der Natronkalkdestillation der Abbausäure gestützt. Diese efert einerseits Phenanthren (XIV), das durch Schmelzpunkt, Mischchmelzpunkt und durch Oxydation zum Phenanthrenchinon identifiziert verden konnte, anderseits aber Naphthalin (XV). Die Entstehung des etzteren konnten wir an seinem charakteristischen Geruch feststellen, ine Reindarstellung gelang nicht, da wir nur kleine Mengen der Säure ei unseren Versuchen einsetzen konnten.

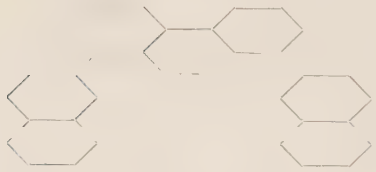
Die Resultate unserer Untersuchungen sind unseres Erachtens am esten mit der Formel VIII für das Dinaphthoperylenchinon in Einklang u bringen. Es ist auch naheliegend, daß aus einem Kohlenwasserstoff I n 1,12-Chinon entstehen wird, da ja auch das analog gebaute Dibenzerylen V ein 2,3,10,11-Dibenzperylen-1,12-chinon liefert.[6] Das dritte -Atom dürfte einem Äthylenoxydring angehören, der bei der reduzieren-en Acylierung unter Bildung von Triacylderivaten (IX, R = —CO · CH_3 zw. —CO · C_6H_5) aufgespalten wird.

Der weitere Abbau des Chinons liefert die Abbausäure X (R = H), ie offenbar ähnlich wie Antrachinoncarbonsäurechloride in der tautoeren Form XI (R = H) zu reagieren vermag,[7] denn beim Erhitzen mit

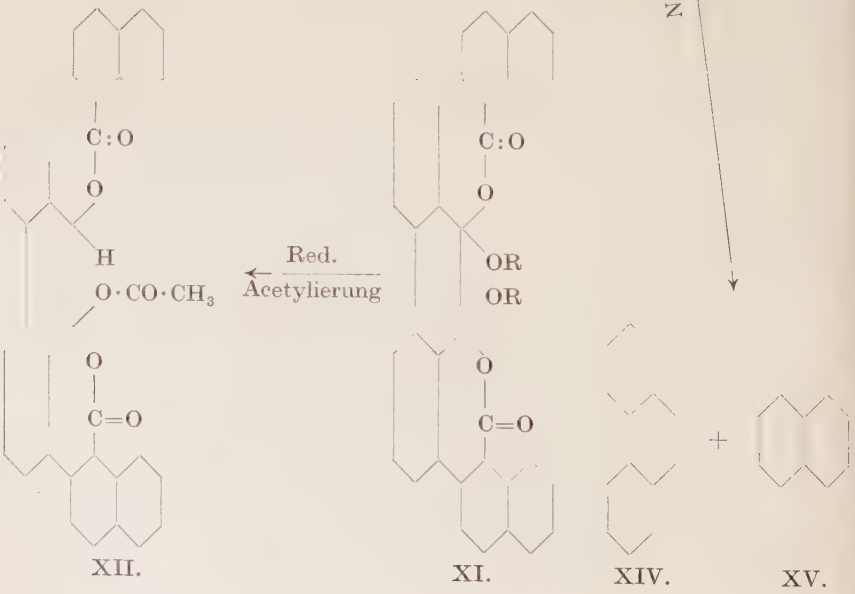
[5] *R. Scholl* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 616, 1278, 1424 (1929).
[6] *A. Zinke*, Mh. Chem. 57. Mitteilung, Mh. Chem. **80**, 202 (1949).
[7] *R. Scholl* und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **493**, 56 (1932); **494**, 01 (1932).



IX. VIII. X.



XIII.



XII. XI. XIV. XV.

Essigsäureanhydrid und Pyridin liefert sie eine Diacetylverbindung XI ($R = —COCH_3$), bei der reduzierenden Acetylierung ein Monoacetylderivat XII.[8]

Gestützt wird die Formel X der Abbausäure auch durch die Ergebnisse der Zinkstaub- und der Natronkalkdestillation. Erstere liefert einen Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{34}H_{22}$, offenbar das 1,8-Dinaphthyl-phenanthren XIII, letztere Phenanthren (XIV) und Naphthalin (XV). Die Abbausäure ist demnach eine 2′,2″,1,8-Dinaphthylphenanthrenchinon-9,10-dicarbonsäure-1′,1″ (X, R = H), das Chinon ein Derivat (VIII) des 1′,2′,1″,2″,2,3,11,10-Dinaphthoperylen-chinons-1,12.

Mit der von uns vorgeschlagenen Struktur X der Abbausäure ist auch die von *Schiedt*[1] beobachtete Bildung einer Phenanthrenmonocarbonsäure-1 und einer Phenanthrendicarbonsäure durch Alkalischmelze erklärlich.

Experimenteller Teil.

Oxydation des Dinaphthoperylens I.[1] 5 g Dinaphthoperylen, gewonnen nach den Angaben *B. Schiedts*,[1] werden in 300 ccm Eisessig suspendiert und mit 20 g Natriumbichromat am Rückflußkühler 90 Min. zum Sieden erhitzt. Die noch heiße Flüssigkeit wird mit der doppelten Menge warmen Wasser verdünnt, der entstandene braune Niederschlag abgesaugt und mehrmals mit heißem Wasser ausgewaschen. Zur Trennung der Säure vom Chinon wird das Rohprodukt (4,7 g) 4mal mit 500 ccm n 10-Natronlauge ausgekocht.

Aus den vereinigten Filtraten fällt die Abbausäure durch Zusatz von Salzsäure in hellgelben Flocken aus. Die Rohsäure (3 g) wurde durch Umkristallisieren aus siedendem Nitrobenzol gereinigt. Die gelbbraunen Kriställchen schmelzen bei 267,8°. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist die Abbausäure schwer löslich, gut löslich in siedendem Pyridin und siedendem Nitrobenzol. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit blaugrüner Farbe. Die heiße, gelbe Lösung in wäßriger Natronlauge wird auf Zusatz von Küpensalz rot, nach kurzem Stehen scheidet sich eine rote Substanz in feinen Nadeln aus.

Analyse der Säure (X, R = H):

$C_{36}H_{20}O_6$. Ber. C 78,82, H 3,68. Gef. C 78,45, H 3,44.

Das Rohchinon (1 g) reinigten wir durch Umküpen und nachträgliche Sublimation im Wasserstoffstrom. Die in braunroten Nadeln erhaltene Verbindung schmilzt bei 289°. Sie ist in den tiefersiedenden Lösungsmitteln schwer löslich, in siedendem Nitrobenzol und Pyridin gut löslich. Die Küpe ist rot, die Lösung in konz. Schwefelsäure rotviolett.

$C_{36}H_{18}O_3$. Ber. C 86,73, H 3,64. Gef. C 86,85, H 3,55.

Bei der Zinkstaubdestillation des Chinons erhält man orangegelbe Nadeln, die wir durch nochmalige Sublimation und durch Umkristallisieren aus Toluol reinigten. Schmp. und Mischschmp. dieses Produktes mit reinem Dinaphthoperylen: 240°.

[8] Es könnte sich auch um gemischte Anhydride handeln. S. *R. Scholl* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 107 (1929).

Acethylderivat (IX, R = · $COCH_3$) des reduzierten Chinons VIII. Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte nach den Angaben von *Schiedt.*[1] Zur Reinigung kristallisierten wir das gelbe Rohprodukt aus Pyridin um. Grünlichgelbe Kristalle, Schmp. 287°.

$C_{42}H_{28}O_6$ (628,2). Ber. C 80,24, H 4,49. Gef. C 80,16, H 4,46.

Benzoylderivat (IX, R = · COC_6H_5) des reduzierten Chinons VIII. 0,5 g in 200 ccm 5%iger wäßriger Natronlauge fein verteiltes Chinon wurden unter Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade und Durchleiten eines kräftigen Wasserstoffstromes durch Eintragen von 2 g Natriumhydrosulfit verküpt. Man läßt erkalten und fügt unter kräftigem Schütteln in kleinen Anteilen 10 ccm Benzoylchlorid zu. Die Benzoylverbindung scheidet sich in gelben Flocken ab. Man filtriert und kocht den Rückstand mehrmals mit Wasser aus.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt (0,51 g) aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln, Schmp.: 331°, in siedendem Nitrobenzol und kochendem Pyridin leicht löslich.

$C_{57}H_{34}O_6$ (814,3). Ber. C 84,01, H 4,20. Gef. C 84,02, H 4,11.

Zur Verseifung wurden 0,35 g der Benzoylverbindung in 10 ccm konz. Schwefelsäure 90 Min. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Die ursprünglich hellgelbe Lösung färbt sich allmählich violett. Zur Abscheidung des Chinons verdünnt man mit 50 ccm heißem Wasser, filtriert die dunkelbraune flockige Fällung und wäscht mit Wasser nach. Zur Reinigung wurde aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert und die erhaltenen orangeroten Kristalle im Kohlendioxydstrom sublimiert. Schmp. und Mischschmp. des so gewonnenen Präparats: 289°.

Oxydation des Chinons VIII. 0,5 g feingepulvertes Chinon werden in 15 ccm Eisessig mit 2 g Natriumdichromat 6 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Durch Verdünnen der heißen Reaktionsflüssigkeit mit 150 ccm heißem Wasser wird das Reaktionsprodukt abgeschieden und zur Isolierung der gebildeten Abbausäure (X, R = H) zweimal mit 100 ccm n/10 wäßriger Natronlauge ausgekocht. Aus der filtrierten alkalischen Lösung wird die Säure durch Ansäuern mit verd. Salzsäure in gelben Flocken abgeschieden. Der mehrmals mit Alkohol gewaschene Niederschlag wurde nach dem Trocknen aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert. Ausbeute: 0,2 g. Gelbbraune Kristalle, Schmp. und Mischschmp.: 267°.

Methylester der Abbausäure (X oder XI, R = CH_3). Man erhitzt 0,4 g feingepulverte Abbausäure in 100 ccm Methylalkohol unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbade und leitet einen kräftigen Chlorwasserstoffstrom durch die siedende Flüssigkeit. Die Säure geht zunächst in Lösung, nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Flocken ab. Nach Beendigung der Veresterung verdünnt man mit 200 ccm warmem Wasser und läßt über Nacht stehen. Durch Umkristallisieren aus siedendem

Toluol erhält man gelbe Kriställchen mit dem Schmp. 228°. Ausbeute 0,32 g.

$C_{38}H_{24}O_6$ (576,2). Ber. C 79,15, H 4,19. Gef. C 78,77, 78,93, H 3,93, 3,99

Durch Verseifen des Esters (0,4 g) mit konz. Schwefelsäure (12 ccm) auf dem siedendem Wasserbade erhält man die Abbausäure zurück. Das Verseifungsprodukt wurde durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden und aus siedendem Nitrobenzol mit etwas Tierkohle umkristallisiert. Gelbbraune Kriställchen. Schmp. und Mischschmp. 268°.

Reduktionsprodukt der Abbausäure. Zu einer Lösung von 1 g Abbausäure in 50 ccm Pyridin fügt man 10 ccm Eisessig und 1 g Zinkstaub und erhitzt 20 Min. unter Rückfluß zum Sieden.[1] Beim Erkalten der heiß filtrierten Flüssigkeit scheiden sich gelbe Nadeln ab. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol und kristallisiert aus Pyridin unter Zusatz von Tierkohle um. Gelbe Nadeln, Schmp. 233°, Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure orangerot.

Das gleiche Reduktionsprodukt erhält man durch Kochen einer Lösung von 0,2 g Abbausäure in 7 ccm Pyridin unter Zusatz von 2 ccm Hydrazinhydrat. Nach Beendigung der Reaktion (nach etwa 10 Min.) fügt man zur dunkelroten Lösung 3 ccm Alkohol und läßt Erkalten. Das in goldgelben, glitzernden Nadeln abgeschiedene Rohprodukt wird, wie oben angegeben, durch Umkristallisieren aus Pyridin gereinigt. Gelbe Nadeln, Schmp. 233°, der Mischschmp. mit dem oben dargestellten Präparat zeigte keine Depression. In verd. wäßriger Natronlauge löst sich das Reduktionsprodukt beim Kochen allmählich mit gelber Farbe auf. Zusatz von Küpensalz bewirkt Rotfärbung und Abscheidung roter Flocken.

$C_{36}H_{20}O_5$ (532,2). Ber. C 81,19, H 3,78. Gef. C 80,99, H 3,37.

Acetylderivat der reduzierten Säure (XII). Zu einer heißen Lösung von 0,5 g der reduzierten Säure in 20 ccm Pyridin fügt man 50 ccm frisch destilliertes Essigsäureanhydrid und kocht unter Rückfluß etwa 10 Min. Die ursprüngliche dunkle Farbe der Flüssigkeit schlägt in hellgelb um. Beim Erkalten und Stehen über Nacht scheidet sich das Acetylderivat in hellgelben Kriställchen ab. Rohausbeute 0,45 g. Zur Reinigung kristallisiert man aus 10 ccm siedendem Nitrobenzol um. Hellgelbe Nadeln, Schmp. 282°.

Das Acetylderivat ist in siedendem Pyridin und in siedendem Nitrobenzol leicht löslich, in Toluol auch in der Kochhitze schwer löslich, in Chloroform und in Alkohol unlöslich. Die gelbe Lösung in kalter konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen rot. Die Verbindung ist auch in kochender verd. Natronlauge unlöslich, durch Zusatz von Natriumhydrosulfat tritt keine Veränderung ein.

$C_{38}H_{22}O_6$ (574,2). Ber. C 79,43, H 3,86. Gef. C 79,00, H 3,79.

Acetylderivat der Abbausäure (XI, $R = \cdot COCH_3$). Eine Lösung von 0,5 g Abbausäure in 15 ccm Pyridin wird unter Zusatz von 5 ccm Essigsäureanhydrid 15 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich nach 48stündigem Stehen gelbe Kristalle

ab (0,45 g), die durch Umkristallisieren aus 90 ccm siedendem Toluol gereinigt wurden. Gelbe, rechteckige Plättchen, Schmp. 205°, bei längerem Aufbewahren färbt sich die Substanz bräunlichgelb.

Die Acetylverbindung ist in Pyridin und Nitrobenzol in der Kochhitze gut löslich, mäßig löslich in siedendem Toluol, unlöslich in Alkohol, Aceton und Äther. In kalter, verd. wäßriger Natronlauge löst sie sich nicht, beim Erwärmen geht sie allmählich in Lösung. Durch Zusatz von Natriumhydrosulfit tritt Rotfärbung ein. In konz. Schwefelsäure ist die Acetylverbindung mit blaugrüner Farbe löslich.

$C_{40}H_{24}O_8$ (632,2). Ber. C 75,93, H 3,83. Gef. C 76,22, H 3,43.

Zinkstaubdestillation der Abbausäure. Eine Mischung von 0,5 g der Abbausäure mit 10 g Zinkstaub werden auf dem üblichen Wege im Wasserstoffstrom einer Zinkstaubdestillation unterworfen. Als Destillat erhält man einen in gelben Nadeln kristallisierenden Kohlenwasserstoff, der durch Umkristallisieren aus siedendem Toluol gereinigt wurde. Ausbeute: etwa 0,1 g, Schmp. 216°.

Die Verbindung (XIII) ist in kalter konz. Schwefelsäure mit schwach rotgelber, in der Wärme mit violetter Farbe löslich. In siedendem Toluol ist sie leicht löslich, schwer löslich in Alkohol und Aceton.

$C_{34}H_{22}$ (430,2). Ber. C 94,85, H 5,15. Gef. C 94,28, 94,59, H 5,47, 4,92,

Natronkalkdestillation der Abbausäure. Eine Mischung von 0,5 g Säure und 5 g gut gepulvertem Natronkalk wurde im Wasserstoffstrom erhitzt. Es sublimieren gelblichweiße Plättchen, die stark nach Naphthalin riechen. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt zweimal resublimiert. Der Schmp. der nunmehr weißen Plättchen und ihr Mischschmp. mit Phenanthren lagen bei 100°.

Zur weiteren Identifizierung wurden 0,05 g des Sublimats in 1 ccm Eisessig gelöst und zur siedenden Lösung 0,25 g Natriumdichromat, gelöst in 2 ccm Eisessig, zugefügt. Nach 30 Min. langem Kochen wurde mit heißem Wasser gefällt und der rotgelbe Niederschlag aus siedendem Eisessig umkristallisiert. Orangegelbe Nadeln mit dem Schmp. 204°. Der Mischschmp. mit Phenanthrenchinon zeigte keine Depression.

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.

LIX. Mitteilung: Über die vermeintlichen Perylenabkömmlinge 1-Oxyperylen und 1,12-Furoperylen.

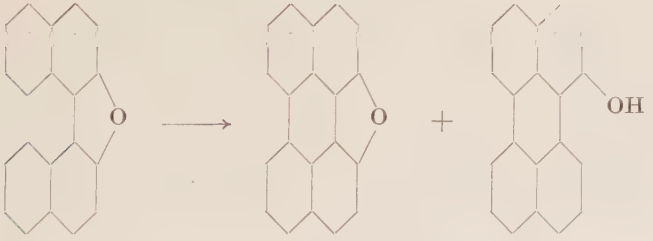
Von

A. Zinke und **G. Pack.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 23. Juli 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

R. Weitzenböck und *Chr. Seer*[1] erhielten durch Verbacken von 3-Dinaphthylenoxyd (I) mit wasserfreiem Aluminiumchlorid zwei Verbindungen, eine in gelben Nadeln kristallisierende, in wäßriger Natronlauge und in organischen Lösungsmitteln mit stark grüner Fluoreszenz lösliche Substanz und ein rotbraunes, in wäßriger Alkalilauge unlösliches Produkt. Die Bildungsreaktion veranlaßte die genannten Forscher erstere als 1-Oxyperylen (III), letzteres als 1,12-Furoperylen (II) aufzufassen.



I. II. III.

Um einen Strukturbeweis für das Furoperylen zu erbringen, versuchten *A. Rollett*[2] und *L. Bayer* es durch Wasserabspaltung aus dem von *A. Zinke*[3] und Mitarbeitern beschriebenen 1,12-Dioxyperylen dar-

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1994 (1913).
[2] Mh. Chem. **47**, 447 (1926).
[3] Mh. Chem. **43**, 125 (1922); **45**, 231 (1924).

zustellen. Durch Erhitzen dieser Verbindung mit Zinkchlorid und Zinkstaub gewannen sie ein amorphes Produkt, das sie für Furoperylen hielten. *A. Zinke*[4] und Mitarbeiter konnten aber zeigen, daß bei der Einwirkung von Zinkchlorid auf 1,12-Dioxyperylen nur Perylen und eine neutrale, sauerstoffhaltige Verbindung, wahrscheinlich Perylen-1,12-cycloperoxyd, in geringer Menge entstehen.

Da demnach für die von *Weitzenböck* und *Seer* dargestellten Verbindungen Strukturbeweise fehlen, waren wir bestrebt, diese Lücke auszufüllen.

Versuche mit dem Furoperylen brachten aber keinen Erfolg. Alle Bemühungen, es kristallisiert zu erhalten oder ein kristallisierbares Derivat oder Abbauprodukt zu gewinnen, schlugen fehl. Auch die chromatographische Analyse einer kaltgesättigten Lösung der Furoverbindung in Benzol mit Aluminiumoxyd war ergebnislos. Es bildete sich zwar im oberen Teil der Säule eine ziemlich scharf begrenzte braunrote Zone, die durchgeflossene Lösung zeigte reinere, rötlichgelbe Farbe und gelbgrüne Fluoreszenz. Die aus dem gefärbten Teil der Säule durch Eluieren mit Aceton und die aus der durchgeflossenen Benzollösung isolierten Substanzen unterscheiden sich auch durch ihre Lösungsfarben in konz. Schwefelsäure (braunrot bzw. graugrün), aber nur wenig in ihrer Zusammensetzung. Die Analysenwerte des aus der Benzollösung erhaltenen Produktes stimmen annähernd mit den für das Furoperylen berechneten überein,[5] die durch Eluierung gewonnene Substanz ist sauerstoffreicher.[6] Die als Furoperylen angesprochene Verbindung ist offenbar nicht einheitlich. Bei der Zinkstaubdestillation liefert sie nur eine sehr geringe Menge eines Destillates, das aber kein Perylen enthält.

Unsere Versuche brachten demnach keinen Beweis, daß das Furoperylen von *Weitzenböck* und *Seer* ein Perylenabkömmling ist. Ergebnisse von Versuchen, die wir mit der als 1-Oxyperylen bezeichneten Verbindung durchführten, lassen vielmehr vermuten, daß es sich von einem anderen Ringsystem ableitet.

Weitzenböck und *Seer* bezeichnen die zweite, durch Aluminiumchlorid-Backschmelze des β-Dinaphthylenoxyds erhaltene Verbindung als 1-Oxyperylen. Wir hatten zunächst keine Bedenken, diese Auffassung zu teilen, denn die gelbgefärbten Lösungen in wäßriger Natronlauge und in organischen Lösungsmitteln besitzen die für viele Perylenderivate charakteristische starke Fluoreszenz. Die Möglichkeit der Bildung des 1-Oxyperylens durch Aluminiumchlorid-Backschmelze des β-Dinaphthylenoxyds ist nicht von der Hand zu weisen. Wir sahen deshalb im 1-Oxy-

[4] Mh. Chem. **67**, 196 (1936).
[5] $C_{20}H_{10}O$. Ber. C 90,19, H 3,79. Gef. C 89,67, H 4,57.
[6] Gef. C 87,37, H 4,85.

perylen eine geeignete Ausgangsverbindung für Synthesen in der Perylenreihe.

Ausgehend vom 1,12-Dioxyperylen bauten *A. Zinke*[7] und Mitarbeiter einen Farbstoff der Isoviolanthronreihe auf, der mit dem Caledone-Yade-Grün nahe verwandt ist. Das 1,12-Diacetyldioxy-perylen wurde mit Hilfe der *Friedel-Crafts*schen Reaktion in ein 3,9-Dibenzoyl-1,12-diacetyldioxy-perylen überführt. Das Verseifungsprodukt dieser Verbindung, das 1,12-Dioxy-3,9-dibenzoylperylen, lieferte durch Aluminiumchlorid-Backschmelze unter Zusatz von Braunstein einen grünen Farbstoff, dessen Struktur durch Reduktion zum Isoviolanthren bewiesen wurde.

Wir versuchten eine analoge Synthese mit dem vermeintlichen 1-Oxyperylen durchzuführen.[8] Die Acetylierung gelang leicht auf dem üblichen Wege. Aus dem Acetylderivat (hellgelbe Nadeln, Schmp. 169°) gewannen wir durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff eine Monobenzoyl-monoacetoxy-Verbindung (gelbe Nadeln, Schmp. 198°), ohne Verdünnungsmittel (CS_2) eine Dibenzoylverbindung (gelbe Nadeln, Schmp. 228 bis 229°). Letztere ist mit dem von *A. Zinke*[8] auf analogem Wege direkt aus dem 1-Oxyperylen dargestellten Dibenzoylderivat identisch. Beide liefern bei der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge einen Monobenzoylabkömmling (orangegelbe Nadeln, Schmp. 265 bis 266°). Die zweite Benzoylgruppe ist demnach nicht an ein Kernkohlenstoffatom gebunden; bei der Bildung der Dibenzoylverbindung aus dem Monobenzoyl-monoacetoxyderivat tritt nur eine Umesterung, keine Kernaroylierung ein.

Die Monobenzoylverbindung reagiert mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid bei Zimmertemperatur unter Rückbildung des Dibenzoylderivats, durch Aluminiumchlorid-Backschmelze liefert sie ein dunkles, nicht verküpbares Produkt, das nicht kristallisierbar war.

Das Nichtgelingen unserer Versuche, aus dem 1-Oxyperylen einen Isoviolanthronfarbstoff aufzubauen, ist im Hinblick auf die geglückte Darstellung eines grünen Farbstoffes dieser Reihe aus dem 1,12-Dioxyperylen nicht verständlich. Da kaum anzunehmen ist, daß ein Monooxyperylen ein gegenüber dem 1,12-Dioxyperylen so verschiedenes Verhalten zeigen soll, vermuteten wir, daß ersteres kein Perylenabkömmling sei.

Die Zinkstaubdestillation des vermeintlichen 1-Oxyperylens brachte

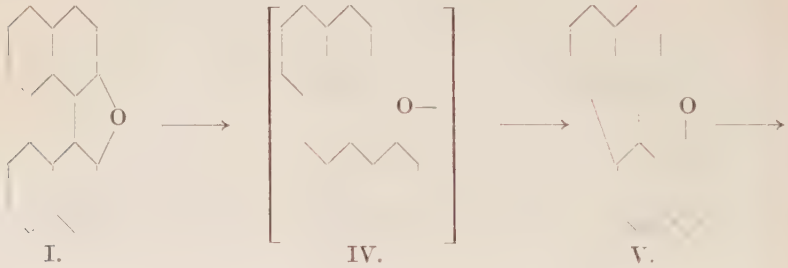
---

[7] *A. Zinke*, *W. Penecke* und *F. Hanus*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 624 (1936).

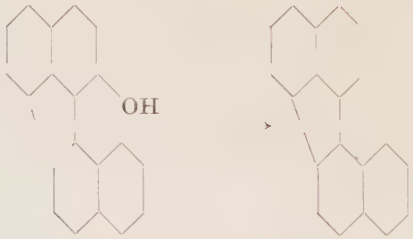
[8] Schon *A. Zinke*, Mh. Chem. **61**, 1 (1932), führte einen erfolglosen Versuch dieser Art mit einem durch *Friedel-Crafts*sche Reaktion aus 1-Oxyperylen gewonnenen Dibenzoyl-1-oxyperylen (Schmp. 227 bis 228°) aus.

die Entscheidung. Der hierbei erhaltene gelbe Kohlenwasserstoff unterscheidet sich in seinen Eigenschaften vom Perylen. Er kristallisiert aus verd. Alkohol in rhombischen, manchmal zu Büscheln verwachsenen Plättchen mit dem Schmp. 165 bis 167°. Dieser liegt wesentlich tiefer als der des Perylens, das bei 273° schmilzt. Die Lösungen des neuen Kohlenwasserstoffs in organischen Mitteln haben gelbe Farbe und zeigen im Gegensatz zu Perylenlösungen, die intensiv fluoreszieren, kaum eine Fluoreszenz. Auch im UV-Licht der Analysenquarzlampe verhalten sich die beiden Kohlenwasserstoffe verschieden. Perylen lumineszient intensiv orangegelb, der neue Kohlenwasserstoff fahl gelbgrün.

Der neue Kohlenwasserstoff ist aber dem Perylen isomer, denn die Werte der Elementaranalysen stimmen mit den für die Formel $C_{20}H_{12}$ berechneten überein.



I. IV. V.



VI. VII.

Da der aus dem vermeintlichen 1-Oxyperylen erhältliche Kohlenwasserstoff kein Perylen ist, müssen offenbar bei der Aluminiumchlorid-Backschmelze des β-Dinaphthylenoxyds Umlagerungen stattfinden. Eine Oxyverbindung kann sich nur durch Aufspaltung des Furanringes bilden. Wir nehmen an, daß diese Aufspaltung (IV) unter nachträglicher Bildung eines 5-Ringes vor sich geht. Dem „1-Oxyperylen" käme dann die Formel (VI), dem „Furoperylen" die Formel V zu. Das beiden Verbindungen zugrunde liegende Ringsystem wäre das 1,2-8,9-Dibenzfluoren (VII). Der bei der Zinkstaubdestillation des „1-Oxyperylens" erhaltene Kohlenwasserstoff müßte dieser Verbindung (VII) entsprechen. Daß das als Furoperylen bezeichnete Produkt ein dem „1-Oxyperylen"

entsprechendes Ringsystem enthält, beweist ein Versuch, bei dem wir durch Verbacken von ersterem mit Aluminiumchlorid die Bildung des letzteren feststellen konnten. Offenbar entsteht es bei dieser Reaktion durch Aufspaltung des Furanringes.

Beim β-Dinaphthylenoxyd kann offenbar die Bildung des mittleren Perylenringes mit Hilfe der Aluminiumchlorid-Backschmelze nicht erzwungen werden. Die Eingliederung des Furanringes an den 1,12-Stellen des Perylens ist anscheinend wegen zu großer Spannungen nicht möglich.[9] In Übereinstimmung mit dieser Auffassung steht auch das Nichtgelingen der Versuche, 1,12-Furoperylen durch Wasserabspaltung aus 1,12-Dioxyperylen zu synthetisieren.

Ein Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{12}$ mit dem Schmp. 165° wurde auch von *A. Dansi* und *C. Ferri*[10] durch Dehydrierung eines aus Tetralin durch Einwirkung von Aluminiumchlorid dargestellten Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{20}$ erhalten. Er soll ein Cyclotetramethylenderivat VIII sein und Ähnlichkeit haben mit einer von *J. v. Braun*[11] und *E. Kirschbaum* durch Dimerisation des 1-Dialins und nachträgliche Dehydrierung dargestellten Verbindung.

VIII.

Wir haben derzeit keine Möglichkeit zu prüfen, ob der Kohlenwasserstoff von *Dansi* und *Ferri* mit dem von uns aus „1-Oxyperylen" erhaltenen identisch ist.

Experimenteller Teil.

„Das Furoperylen" und das „1-Oxyperylen"[12] gewannen wir nach der Vorschrift von *Weitzenböck*[1] und *Seer*. Das beste Ergebnis liefern Backschmelzen, bei denen die vierfache Menge Aluminiumchlorid zur Anwendung gelangt. Die Reaktionstemp. kann aber niedriger gehalten werden als die genannten beiden Autoren angegeben haben. Wir führten die Versuche bei einer Badtemp. von 110 bis 115° aus, die Reaktionsdauer betrug 3 Stunden.

[9] Diese Frage soll in einer der nächsten Mitteilungen näher erörtert werden.

[10] Chem. Zbl. **1942 I**, 2526.

[11] Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 597 (1921).

[12] Da die von uns für diese Verbindungen aufgestellten Strukturformeln noch nicht gesichert sind, verwenden wir in dieser Abhandlung die bisher gebräuchlichen Namen weiter.

Acetylierung des „1-Oxyperylens". 0,1 g feingepulvertes „1-Oxyperylen" werden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 0,1 g geschmolzenem Natriumacetat 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete, hellgelbe Reaktionsflüssigkeit wird mit Wasser geschüttelt und der entstandene Niederschlag abwechselnd aus verd. Aceton und verd. Alkohol umkristallisiert. Gelbe Nadeln mit dem Schmp. 169°.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in kalter verd. Natronlauge, beim Kochen tritt langsame Verseifung ein. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte grün, beim Erwärmen schlägt die Farbe in gelb um.

$C_{22}H_{14}O_2$ (310,1). Ber. C 85,13, H 4,55. Gef. C 85,77, H 4,77.

Monobenzoyl-Monoacetoxy-Verbindung. Ein Gemenge von 0,1 g Acetylverbindung mit 0,25 g wasserfreiem Aluminiumchlorid wird in 5 ccm Schwefelkohlenstoff und 0,1 ccm Benzoylchlorid zunächst 24 Stunden bei Zimmertemp. stehen gelassen und dann 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach beendeter Reaktion zersetzt man durch Zufügen von Wasser, destilliert den Schwefelkohlenstoff ab und kocht den hellgelben Rückstand mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser aus.

Durch Umstristallisieren aus verd. Aceton erhält man feine gelbe Nadeln mit dem Schmp. 198°. Die neue Verbindung ist leicht löslich (schon in der Kälte) in Aceton, Alkohol und Äther, wenig löslich in Petroläther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Kalte konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

$C_{29}H_{18}O_3$ (412,1). Ber. C 84,03, H 4,38. Gef. C 84,02, H 4,62.

Verseifung der Monobenzoyl-Monoacetoxy-Verbindung. Zur Verseifung kocht man 0,05 g der Verbindung mit 5 g 5%iger methylalkohol. Kalilauge 1½ Stunden unter Rückfluß. Aus der ziegelroten Lösung fällt durch Ansäuern mit verd. Salzsäure ein orangegelber Niederschlag aus, den man zur Reinigung aus verd. Aceton umkristallisiert. Orangegelbe Nadeln mit dem Schmp. 265 bis 266°. Die Verbindung ist in Alkohol, Aceton und Essigsäure schon in der Kälte leicht löslich, aus konzentrierteren Lösungen in wäßriger Natronlauge fällt beim Stehen das Natriumsalz in Plättchen aus. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit violettroter Farbe.

$C_{27}H_{16}O_2$ (372,1). Ber. C 87,07, H 4,34. Gef. C 87,71, H 4,69.

„Dibenzoyl-monoxyperylen." Eine Mischung von 0,1 g des Verseifungsproduktes mit 0,3 g wasserfreiem Aluminiumchlorid wird in 2 ccm Benzoylchlorid eingetragen und das Reaktionsgemisch 2 Tage unter Feuchtigkeitsabschluß bei Zimmertemp. stehen gelassen. Dann zersetzt man mit verd. Salzsäure, kocht mehrmals mit Wasser aus und kristallisiert das Reaktionsprodukt aus verd. Aceton um. Gelbe Nadeln, Schmp. 228 bis 229°. Die Verbindung ist in Aceton und Äther schon in

der Kälte leicht löslich, wenig löslich in Alkohol. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit roter Farbe.

$C_{34}H_{20}O_3$ (356,2). Ber. C 85,70, H 4,23. Gef. C 86,04, H 4,51.

Die gleiche Dibenzoylverbindung entsteht, wenn man ein Reaktionsgemisch aus 0,1 g Monoacetoxyperylen, 0,4 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 1 ccm Benzoylchlorid zunächst 2 Stunden bei Zimmertemp. stehen läßt und dann 2 Stunden auf 130 bis 140° erwärmt. Aufarbeitung und Reinigung wie oben angegeben. Die Identität mit der oben dargestellten Verbindung konnte durch den Schmp. und den Mischschmp. festgestellt werden.

$C_{34}H_{20}O_3$. Ber. C 85,70, H 4,23. Gef. C 85,10, H 4,69.

Durch Verseifung der Dibenzoylverbindung mit methylalkohol. Kalilauge erhält man das oben beschriebene Monobenzoylderivat in orangegelben Nadeln. Schmp. und Mischschmp. 265 bis 266°.

Zinkstaubdestillation des „1-Oxyperylens". Ein Gemenge von 0,1 g „1-Oxyperylen" und 4 g Zinkstaub wurde im Wasserstoffstrom erhitzt und die entweichenden Dämpfe über eine 5 cm lange, auf schwache Rotglut erhitzte Zinkbimssteinschicht geleitet. Das Destillat wurde in Alkohol aufgenommen und die filtrierte Lösung bis zur beginnenden Trübung mit heißem Wasser verdünnt. Beim Erkalten scheidet sich das Reduktionsprodukt in rhombischen, manchmal zu Büscheln verwachsenen Plättchen aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmilzt der Kohlenwasserstoff konstant bei 165 bis 167°. Er ist in kalter Schwefelsäure schwer, in heißer mit olivgrüner Farbe löslich.

$C_{20}H_{12}$ (252,1). Ber. C 95,24, H 4,76. Gef. C 95,18, 95,03, H 4,46, 4,61.

„1-Oxyperylen" aus „Furoperylen". Für diesen Versuch wurde ein Furoperylen verwendet, das durch gründliches Auskochen mit verd. wäßriger Natronlauge gereinigt worden war.

Das Furoperylen wurde mit der vierfachen Menge wasserfreiem Aluminiumchlorid gut vermischt und das Gemenge unter Feuchtigkeitsabschluß im Ölbad 2 Stunden auf 135 bis 145° erhitzt. Das auf die übliche Art aufgearbeitete Reaktionsprodukt geht beim Auskochen mit verd. wäßriger Natronlauge zum Teil mit gelber Farbe und starker grüner Fluoreszenz in Lösung. Der aus der erkalteten Lösung durch Zusatz von Salzsäure gefällte gelbe Niederschlag wurde mehrmals aus verd. Alkohol umkristallisiert. Feine gelbe Nadeln, Schmp. und Mischschmp. mit „1-Oxyperylen": 197°.

Calciumthiosulfat.

Seine Darstellung, Eigenschaften und Zersetzung.[1]

Von

H. Ballczo und **O. Kaufmann.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 13. Juli 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

In neuester Zeit wurde Calciumthiosulfat gegen Tuberkelbazillen mit Erfolg eingesetzt. *Schering-Kahlbaum* brachte unter der Bezeichnung T. C. 6 oder Tecesal eine bezüglich des 6-Hydrats 10-gewichtsprozentige Lösung von Calciumthiosulfat zur intravenösen Injektion heraus. Für das nach einem besonderen Herstellungsverfahren erzeugte Präparat wurde unbegrenzte Haltbarkeit garantiert.

Trotz der zunehmenden pharmazeutischen Bedeutung auch auf anderen Gebieten[2] konnte die Reindarstellung des Calciumthiosulfats[3]

[1] Gekürzter Auszug aus der Wiener Dissertation 1948: „Über das Calciumthiosulfat" von *O. Kaufmann.*

[2] *J. Kabelik*, Therapeutische Wirkungen der Thiosulfate. Chem. Zbl. **1929 I**, 556. — *A. E. W. McLachlan*, Calciumthiosulfat bei der Behandlung von Nebenerscheinungen nach „914" und Wismut bei Syphilis. Chem. Zbl. **1934 I**, 567. — *Amer. Can. Co.*, Korrosionsverhinderung in Konservendosen. A. P. 2018682; Chem. Zbl. **1936 I**, 4829. — *Vonkennel* und *Kimmig*, Calciumthiosulfat, Pharmakodynamik und Indikationen. Chem. Zbl. **1938 I**, 4352. — *D. Koch* und *C. W. Graefe*, Behandlung von Arsenintoxikationen mit Calciumthiosulfat. Chem. Zbl. **1942 I**, 1776. — *W. Schwenkenbecher*, Über die Beeinflußbarkeit der biologischen Eigenschaften der Tuberkelbacillen durch Thiosulfate. Chem. Zbl. **1942 II**, 1136. — *E. Hoffmann*, Salvarsanschäden im Kriege und ihre Verhütung. Chem. Zbl. **1942 II**, 2172. — *W. Schwenkenbecher*, Veränderung der Serumkolloide von Tuberkulosekranken und ihre Beeinflußbarkeit durch Calciumthiosulfat. Chem. Zbl. **1943 I**, 420. *Mercks* Jb. 54, 70–348: T. C. 6-Anwendung bei Vergiftungen mit chemotherapeutischen Mitteln, besonders Salvarsan und Schwermetallvergiftungen sowie Jod- und Bromtoxikosen.

[3] Zur Darstellung und Bildung von Calciumthiosulfathexahydrat s. u. a.:

noch nicht als gelöst gelten. Wir haben daher die Darstellung und Haltbarkeit erneut studiert.

I. Darstellung.

Nach umfangreichen Vorversuchen, eine neue Möglichkeit der Reindarstellung zu entwickeln, kehrten wir zu dem alten Verfahren der Darstellung aus Calciumchlorid-Hexahydrat und Natriumthiosulfat-Pentahydrat zurück. Wir verbesserten dieses und bauten es durch Festlegung der Bedingungen aus. Das dem Reaktionsprodukt schädliche Kohlendioxyd wurde ebenso wie der Sauerstoff durch Arbeiten im gereinigten Stickstoffstrom ferngehalten. Die Temperatur wurde entsprechend dem Zersetzungsintervall (vgl. Kapitel über Eigenschaften) genauest überwacht. Ferner konnte durch Einhaltung eines bestimmten p_H-Wertes ebenso wie durch die Beachtung der Schwermetallsalzfreiheit eine vorzeitige Zersetzung vermieden werden. Die Reaktionszeit wurde verlängert, um eine vollständigere Umsetzung zu erzielen.

Der Einsatz an $CaCl_2 \cdot 6\,aq$ bewegte sich meist um 100 g, selten wurde weniger verwendet. Das zur Umsetzung notwendige $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,aq$ wurde in einem geringen Überschuß (Molverhältnis 1 : 1,23) in kleinen Portionen im geschmolzenen Zustand zugegeben. Dabei wurde die Temperatur mittels Thermostaten auf $\pm 1^\circ$ C konstant gehalten. Das zum Lösen des $CaCl_2 \cdot 6\,aq$ verwendete redestillierte Wasser war schwermetallsalzfrei und durch Auskochen vorher sorgfältigst kohlensäurefrei gemacht worden. Zur Durchmischung wurde reiner Stickstoff durchgeleitet. Die zunächst schwach saure Lösung wurde durch Zugabe von feinstem, festem, trockenem CaO schwach alkalisch gemacht. Auch die Natriumthiosulfatschmelze wurde auf ein p_H von etwa 8 gebracht; ihre Zugabe mußte ganz langsam erfolgen, um den Temperaturausgleich zu gewährleisten. Sonnenlicht wurde — wie in der Literatur allgemein empfohlen — vermieden.

Die Hauptmenge an Hexahydrat (K 2) wurde durch langsame, stufenweise Abkühlung der von Kochsalz (K 1) immer wieder befreiten Mutterlauge auf 0° C gewonnen, der Rest (K 3) durch Ausfrieren bei — 20° bis — 25° C.

Wir reinigten das Präparat in genügendem Maße durch mehrfaches dekantierendes Waschen mit der immer wieder klar filtrierten, eiskalten Mutterlauge. Der Reinheitsgrad der nach dieser Methode erhaltenen Produkte liegt durchwegs etwas günstiger, als in der Literatur angegeben.

T. Russell-Bichowsky, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2225 (1923). — *H. Müller*, D. R. P. 410362; Chem. Zbl. **1925 I**, 2035. — *P. Petrovici*, J. Pharmac. Chim. (8), **19**, 392 (1926). — *Schering-Kahlbaum A. G.*, E. P. 467139; Chem. Zbl. **1938 I**, 1638. — *Schering-Kahlbaum A. G.*, E. P. 480414, Zusatzpatent zu E. P. 467139; Chem. Zbl. **1938 I**, 4365. — *Ja. I. Silbermann* und *I. L. Chmelnitzkaja*, J. Chim. appl. **14**, 486 (1941); Chem. Zbl. **1942 I**, 3181.

Dabei ist es vorteilhaft, möglichst große Kristalle zu züchten, da diese leichter, schon rein mechanisch, von dem stets sehr klein kristallisierenden Kochsalz abzutrennen sind. Dies gelingt nicht bei fein kristallisierten Reaktionsprodukten.

Tabelle 1. Ausbeuten.

	Versuchsnummer						
	VII/$_2$	VIII/$_4$	IX/$_{11}$	X/$_{12}$	XI/$_{13}$	XII/$_{14}$	XIII/$_{15}$
	Reaktionstemperatur						
	36° C	38° C	43° C	48° C	38° C	40° C	40° C
	Versuchsdauer						
	$^1/_2$ h	$^3/_4$ h	2 h	2$^1/_2$ h	2$^1/_2$ h	4 h	4 h
	in Prozent						
Gew.-% der Theorie an $CaS_2O_3 \cdot 6aq$ K 1 Reakt.-T.	—	27,4	3,5	7,6	11,9	3,9	7,3
K 2 0° C	—	32,0	45,5	33,7	46,6	71,5	69,7
K 3 —20° C .	—	5,6	4,5	3,8	6,4		
Gesamtausbeute	—	65,0	53,5	45,1	64,9	75,4	77,0
Davon verwertbar	—	37,6	50,0	37,5	53,0	71,5	69,7

Zusammenfassend ergibt sich, daß bei einer Temperatur von 40° C (das heißt $\sim 6°$ C niedriger als in der Literatur empfohlen) eine bessere Ausbeute von sogar größerer Reinheit (s. II) erhalten werden konnte.

II. Eigenschaften.

a) *Chemische Eigenschaften (Reinheit).*

Das so verbesserte Verfahren lieferte Gesamtausbeuten bis zu 77% d. Th. (gegenüber Literaturangaben zwischen 50 und 60%) und einem durchschnittlich geringeren Kochsalzgehalt, der bei Anwendung des „Dekantationsverfahrens" zwischen 0,3 und 4,6 Ä$_0$ (gegenüber Literaturwerten von 1,1 bis 5,0 Ä/$_0$) liegt.

Die Analysen wurden in Ä/$_0$ = Äquivalprozenten (Äquivalentprozenten)[1] zur Darstellung gebracht, um der Reinheit sowie der Wirksamkeit der Produkte besser Rechnung zu tragen und die feuchten Kristallprodukte ohne Einwaage analytisch genau zu erfassen.

Bei der Analyse der ersten Kristallfraktion (K 1), der sogenannten Kochsalzfraktion, konnten manchmal neben Calciumthiosulfat auch noch ganz geringe Mengen Calciumsulfit und Calciumsulfat festgestellt werden.

[1] Vgl. hierzu: *H. Ballczo*, Mitt. Chem. Forschungsinst. d. Ind. Öst. **1**, 67 (1947); Z. physik. Therap., Bäder- u. Klimaheilkd. **1**, 40 (1948).

Tabelle 2. Reinheit der Produkte.

	Versuchsnummer									
	VIII/4		IX/11		XI/13		XII/14		XIII/15	
	Reaktionstemperatur									
	38° C		43° C		38° C		40° C		40° C	
	Kristallfraktion									
	K 2	K 3	K 2	K 3	K 2	K 3	K 2	K 3	K 2	K 3
	Erhalten bei									
	0° C	— 20° C	0° C	— 20° C	+ 10° C	— 20° C	8° C	— 25° C	0° C	— 25° C
	in Ä/0									
CaS_2O_3	93,80	97,58	97,97	99,64	97,15		94,58	96,68	95,86	97,16
$CaCl_2$	—	—	—	0,06	—	—	—	—	—	—
$Na_2S_2O_3$ ...	0,59	0,19	0,12	—	0,27	—	0,74	0,35	0,28	0,32
NaCl.....	5,62	2,23	1,90	0,30	2,57	—	4,67	3,01	3,85	2,52

Die Summe der Wasserstoffäquivalente sowohl der Kationen als der Anionen ist gleich 100 Ä/0 gesetzt.

b) *Physikalisch-chemische Eigenschaften (Haltbarkeit).*

Die Kristalle des $CaS_2O_3 \cdot 6\,H_2O$ gehören dem triklinen System der pedialen Klasse an. Nach *P. Groth*[5] sind die zweiten und dritten

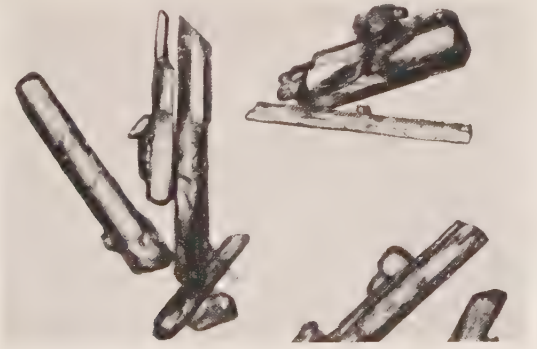


Abb. 1. Calciumthiosulfathexahydrat bei 13,5facher Vergrößerung.

Pedione sowie auch ein Pedion erster Art positiv und negativ bevorzugt ausgebildet, so daß die Kristalle, wie Abb. 1 deutlich zeigt, das Aussehen sechsseitiger, nach der kristallographischen *a*-Achse langgestreckter

[5] *P. Groth*, Chem. Krist., Bd. II, S. 676, 1808; Elemente der phys. und chem. Krystallographie, S. 107. 1921.

Säulchen haben. Diese sind glasklar und wasserhell, stark lichtbrechend und optisch inaktiv. Die trikline Kristallgestalt ist aus der sehr gut zu beobachtenden Ausbildung des Pedions dritter Art [offenbar (110)] in Abb. 1 zu ersehen (Abschiefungsfläche der sechsseitigen Säulchen). Bei den Säulchen selbst herrschen die primären Formen vor. So findet man in der Hauptsache die Flächen: (001), (00$\bar{1}$), (010), (0$\bar{1}$0), (011), (01$\bar{1}$), welche die pseudohexagonalen Prismen vortäuschen.

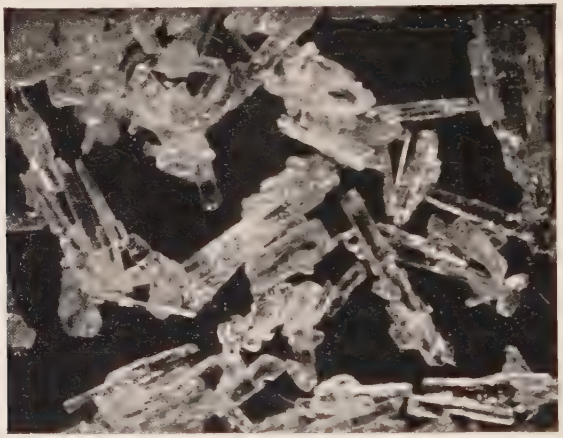


Abb. 2. Calciumthiosulfathexahydrat bei 7facher Vergrößerung im Dunkelfeld.

Daß die den Kristallen nur äußerlich anhaftenden Kriställchen auf der Verunreinigung durch NaCl beruhen, wurde polarisationsmikroskopisch bestätigt. Die abgebildeten Kristalle haben 3,8 Ä% NaCl-Verunreinigung, wobei die anhaftenden Kochsalzkriställchen gut sichtbar sind.

Die Kristalle sind in kohlensäurefreiem Wasser vollständig löslich und zeigen erst nach dem Trockensaugen und einigen Tagen die ersten Zersetzungserscheinungen, welche an der Ausbildung einer gelblich-weißen Kruste zu erkennen sind. Dabei verschwindet die vollständige Löslichkeit. Schwefel und Calciumsulfit bleiben in der Hauptsache neben etwas Calciumsulfat im unlöslichen Rückstand. Die Zersetzung schreitet dann von außen nach innen fort. Bei einer Temperatur von 43 bis 49° C tritt spontane Zersetzung ein. Dieses Zersetzungsintervall wurde experimentell genau bestimmt (vgl. Dissertation).

Werden die Kristalle nicht getrocknet, sondern feucht bei Zimmertemperatur unterhalb 20° C aufbewahrt, so halten sie sich länger als $1\frac{1}{2}$ Jahr; bei Temperaturen unterhalb 0° C ist die Haltbarkeit noch größer. Dabei spielt das p_H der letzten Mutterlauge, von der nicht scharf abgesaugt werden darf, eine integrierende Rolle; das Optimum liegt

um $p_H = 8$. Der Grund hierzu dürfte wohl in der leichten Bildung des Thiosulfations aus Sulfit und freiem Schwefel bei diesen Bedingungen zu suchen sein *(Cherbuliez-Weibel*[6]*)*. Bei der in der Arbeit von *P. Perovici* empfohlenen Aufbewahrung von Calciumthiosulfat über Phosphorpentoxyd oder Schwefelsäure trat dagegen Zersetzung unter Schwefelabscheidung ein.

Beim Versuche, unsere Kristalle, wie in der Literatur wiederholt angegeben, durch Umfällen mit organischen Lösungsmitteln zu reinigen, konnten wir wohl einige interessante Tatsachen feststellen, doch keine wesentliche Verbesserung erreichen. So konnte an Kristallen, welche durch Alkohol gefällt (oder auch nur mit demselben gewaschen) wurden, nach dem Trocknen über konz. H_2SO_4 stets der lauchartige Geruch von Äthylmerkaptan wahrgenommen werden. Der Bindungsfestigkeit des H-Atoms in der hier gebildeten freien Thioschwefelsäure entsprechend, wird Äthylthioschwefelsäure gebildet, welche dann leicht in Äthylmerkaptan umgesetzt wird.

Bei der Untersuchung der Haltbarkeit der *Lösungen* zeigte sich in Übereinstimmung mit der Literatur[7] auch bei unserem Calciumsalz eine starke Abhängigkeit der Zersetzung von den Schwermetallsalzverunreinigungen.

Zum Vergleich analysierten wir das Handelsprodukt T. C. 6 (*Schering-Kahlbaum*, s. Tabelle 3).

Unsere Lösung enthielt 10% CaS_2O_3, berechnet als *wasserfreie* Substanz. Das Handelsprodukt enthielt jedoch 10%, berechnet auf wasserhältige Substanz; die Ampulle enthielt so nur 0,16 g (statt bei uns 0,27 g) Calciumion. Weiters belegen die Analysen der Ampulleninhalte deutlich den Unterschied der Reinheit. Unsere Lösungen hatten einen kleineren Äquivalentprozentgehalt an Verunreinigungen und an Calciumsulfit.

Zur Stabilisierung unserer Lösungen verwendeten wir stets die Kalkalkalisierung, welche durch ihre Aufnahmefähigkeit für die Zersetzungsprodukte CO_2, SO_2 auch tatsächlich eine gute Haltbarkeit garantierte. Die in Ampullen sauber abgefüllte Lösung (17%ig an $CaS_2O_3 \cdot 6\,aq$) ließ sich ohne Zersetzung bis über 100° C erhitzen (Sterilisation).

III. Zersetzung.

Um die Zersetzungprodukte des Calciumthiosulfats genau erfassen zu können, überließen wir eine Reihe von reinen Kristallprodukten im geschlossenen Gefäß der natürlichen Zersetzung unter den verschiedensten Bedingungen. Dabei konnten wir beobachten, daß unabhängig von der

[6] *E. Cherbuliez* und *R. Weibel*, Helv. chim. Acta **19**, 796 (1936).

[7] *A. Titoff*, Z. physik. Chem. **45**, 641 (1903). – *Schwab*, Handbuch der Katalyse. Wien: Springer-Verlag. 1940.

Tabelle 3. Analysen.

A. *Schering-Kahlbaum* „Tecesal" intravenosa 10 ccm (Ampullennummer: 944 Nr. 025 — Serienbezeichnung). Es wurden die Inhalte dreier Ampullen verschiedener Herstellungsserien untersucht; die p_H-Werte schwankten zwischen 6,0 und 6,5. Alter der Füllungen unbekannt.

Schering, 10%ige Lösung	I	II	III	Mittelwert
	in Ä/₀			
Calciumthiosulfat	82,80	89,62	86,17	86,20
Calciumsulfit	12,50	5,52	8,43	8,81
Calciumsulfat	0,70	0,22	0,22	0,38
Calciumchlorid	0,30	0,45	2,25	1,00
Natriumchlorid	3,70	4,19	2,92	3,60
Summe	100,00	100,00	99,99	99,99

B. Eigenes Präparat: 17%ige Lösung.

Herstellungsdatum: 31. 5. 1947	3. 6. 1947 p_H 8,0	1. 9. 1947 p_H 8,0	28. 2. 1948 p_H 7,0—7,5	30. 4. 1948 p_H 7,0—7,5
	in Ä/₀			
Calciumthiosulfat	97,90	97,90	94,69	Präparat hatte sich bei unverändertem p_H-Wert seit 28. 2. vollkommen klar erhalten.
Calciumsulfit	0,00	0,00	3,07	
Calciumsulfat	0,00	0,00	0,28	
Natriumthiosulfat	0,20	0,19	0,00	
Kochsalz	1,90	1,93	1,95	
Summe	100,00	100,02	99,99	

Zeitdauer stets eine gewisse Menge von Calciumthiosulfat unzersetzt blieb und das p_H von etwa 8,0 auf etwa 6,5 abgesunken war. Eine weitere Zersetzung des vorhandenen Calciumthiosulfats konnte nach gegebener Zeit und gleichbleibender Temperatur nicht mehr gefunden werden.

Nachdem wir in Versuch I und II die Bildung von Schwefelwasserstoff qualitativ durch Schwärzung eines in den Reaktionsraum eingelegten Bleiazetatpapiers nachgewiesen hatten, versuchten wir, diesen in den darauffolgenden Versuchen dadurch quantitativ zu bestimmen, daß wir den Reaktionsraum mit Stickstoff ausspülten und das Gas genau analysierten.

Dabei konnte wohl eine sehr geringe Menge von etwa 0,007% H_2S, sonst aber, bis auf ganz geringe Spuren von SO_2, kein anderes Gas — wie etwa O_2 — gefunden werden.

Endlich versuchten wir sämtliche Sekundärreaktionen, die durch Anwesenheit von Sauerstoff bei der Aufarbeitung der Zersetzungsprodukte zu befürchten waren, dadurch auszuschalten, daß wir sowohl die Aus-

laugung als auch die Filtration nach den Methoden der Mikrochemie (Filterstäbchen)[8] im Stickstoffstrom ausführten. Auf diese Weise konnten wir tatsächlich den Sulfatgehalt des Zersetzungsproduktes auf einen verschwindend kleinen Wert zurückdrängen. Offenbar war die Oxydation durch die unvermeidlich notwendigen Operationen bei der Analyse des Zersetzungsproduktes doch nicht völlig ausgeschlossen worden.

Theoretische Folgerungen.

Aus den vorstehenden Versuchen geht eindeutig hervor, daß bei der alkalischen Zersetzung Calciumsulfit und Schwefel, durch Oxydation des ersteren auch Sulfat entstehen, welch letzteres jedoch, wie wir beweisen konnten, durch Arbeiten unter Sauerstoffausschluß, in Stickstoffatmosphäre, fast völlig zurückgedrängt werden kann. Polythionsäuren konnten in keinem Falle gefunden werden. Die Gasanalyse zeigte geringe Mengen an Schwefelwasserstoff, geringe Spuren an Schwefeldioxyd, jedoch keine Sauerstoffbildung. Auffallend ist, daß der Calciumthiosulfatgehalt des Zersetzungsproduktes bei Verwendung derselben Zersetzungstemperatur von 40° C immer um 12 Ä/$_0$ liegt. Diese Feststellung läßt die Vermutung aufkommen, daß es sich bei der Zersetzung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Tatsächlich hat auch *Bichowsky*[9] anläßlich der Bestimmung der freien Energie des Thiosulfations bewiesen daß Sulfit und Schwefel einerseits mit Thiosulfat anderseits in konz. wäßrigen Lösungen bei Temperaturen oberhalb 80° C im Gleichgewicht stehen.

Um unsere Werte mit denen von *Bichowsky*,[9] welche bei Temperaturen oberhalb 79° C (352° K) erhalten worden waren, zu vergleichen, trugen wir $-\log K$ (K = Bildungskonstante von $S_2O_3^=$) gegen $1/T$ auf und erhielten eine Gerade, aus der sich folgender Mittelwert der exothermen Bildungsenthalpie zwischen 15° und 150° C ergibt:

$$SO_3^= + S_{rhomb.} = S_2O_3^= + 12{,}8 \text{ kgcal}$$

(gegenüber 42,9 kgcal für die Bildung von $SO_4^=$ aus $SO_3^=$ und O). Durch rechnerische und graphische Extrapolation erweiterten wir die Kurve auch auf niedere Temperaturwerte. Unsere Versuchsergebnisse stehen mit diesem Diagramm in sehr guter Übereinstimmung.

In die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{(S_2O_3)^=}{(SO_3)^= \cdot (S)}$$

kann man — unter Annahme gleicher Aktivitätskoeffizienten und Weglassen der Konzentration des Schwefels, der als praktisch unlöslich (feste

[8] *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikroanalyse. Wien: Springer-Verlag. 1940.

[9] *F. Russell-Bichowsky*, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2225 (1923).

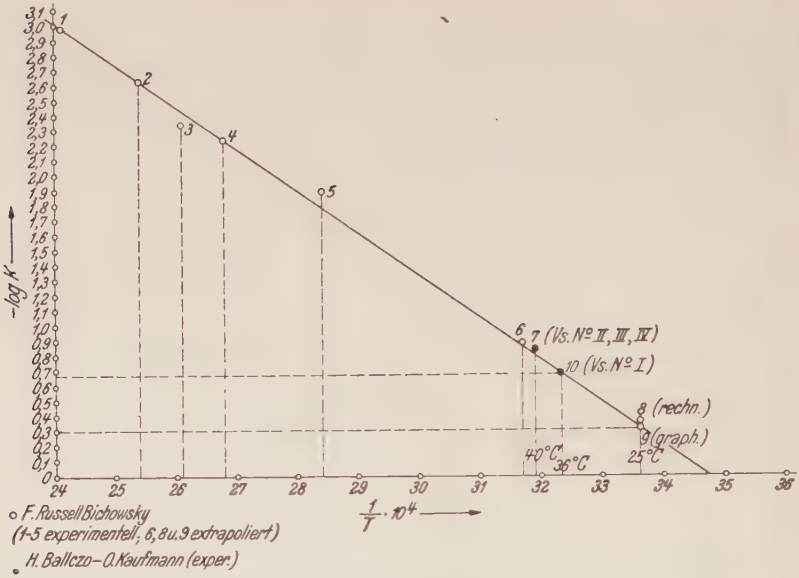


Abb. 3. Gleichgewicht: CaS_2O_3, $CaSO_3$, S.

Phase) nicht in das Gleichgewicht eingeht — auch die Äquivalentprozente einführen und erhält demnach für K:

$$K = \frac{Ä/_0\, S_2O_3^{=}}{Ä/_0 SO_3^{=}}.$$

Tabelle 5. Meßpunkte zur Gleichgewichtskurve.

Punkt	$t°$ C	$T°$ K	$(1/T).10^4$	$-\log K$	Versuchsnummer	$Ä/_0\ S_2O_3^{=}$ Gleichgew.
a) Meßpunkte von *F. Russell-Bichowsky*:						
1	141	414	24,1	2,97	—	0,11
2	120	393	25,4	2,63	—	-
3	110	383	26,1	2,33	—	-
4	100	373	26,8	2,22	—	0,60
5	79	352	28,4	1,88	—	—
b) Extrapolation auf Normaltemperatur von 25° C und auf 43° C:						
1. (rechn.) 8 ...	25	298	33,6	0,36	—	} M. W.: 31,8
2. (graph.) 9 ...	25	298	33,6	0,30	—	
3. (rechn.) 6 ...	43	316	31,6	0,90	—	11,2
c) Eigene Versuche, ausgeführt bei 40 bzw. 36° C:						
7	40	313	31,9	0,84	3	12,5
7	40	313	31,9	0,84	4	12,1
7	40	313	31,9	0,85	2	12,7
10	36	309	32,3	0,68	1	16,6

Tabelle 1. Analyse der Zersetzungsprodukte.

		Versuchsnummer I		Versuchsnummer II		Versuchsnummer III		Versuchsnummer IV	
		Versuchsbedingungen: Luft und Licht				Versuchsbedingungen: Stickstoff			
		Versuchstemperatur: 36° C		40° C		40° C		40° C	
		Zeitpunkt der Zersetzung: vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Fest	CaS_2O_3	97,1(5) Ä/$_0$	16,6(2) Ä/$_0$	98,7(7) Ä/$_0$	12,7(8) Ä/$_0$	99,6(4) Ä/$_0$	12,5(7) Ä/$_0$	96,1(5) Ä/$_0$	12,1(2) Ä/$_0$
	$CaSO_3$	0,0 „	70,54 „	0,0 „	60,9(5) „	0,0 „	67,2(4) „	0,0 „	82,9(8) „
	$CaSO_4$	0,0 „	9,97 „	0,0 „	25,0(4) „	0,0 „	19,8(4) „	0,0 „	0,9(5) „
	$Na_2S_2O_3$ ...	0,2(8) „	0,3(3) „						—
	NaCl	2,5(7) „	2,5(4) „	1,2(3) „	1,2(3) „	0,30 „	0,30 „	3,8(5) „	3,9(3) „
	$CaCl_2$	—	—	—	—	0,06 „	0,06 „	—	—
Flüssig	$+H_2O$:* pH	8 -8,5	6 6,5	8- 8,5	6 6,5	8 8,5	6 6,5	8- 8,5	6- 6,5
Gase	H_2S	—	Spur	—	Spur	—	0,007%	—	0,007%
	SO_2	—	g. g. Sp.	—	—	—	g. g. Sp.	—	g. g. Sp.
	O_2	—	—	—	—	—	—	—	—

* Feuchtigkeit bzw. freigewordenes Kristallwasser.

Auf diese Weise ergeben sich aus der Kurve K-Werte für unsere Zersetzungstemperaturen, welche unseren gefundenen Äquivalentprozentverhältnissen $S_2O_3^{=}$: $SO_3^{=}$ voll entsprechen.

Analytischer Teil.

Um die Reinheit und Brauchbarkeit unserer Produkte zu überprüfen, waren Analysen von sowohl Calcium-, Natrium-, als auch Thiosulfat-, Sulfit- und Chlorion erforderlich.

Calciumion konnte durch Fällung als Oxalat, Verglühen zum Oxyd und Überführen desselben in das Sulfat durch Eindampfen mit Schwefelsäure sehr genau gewichtsanalytisch bestimmt werden.

Natriumion. Die Bestimmung des Natriumions erfolgte durch Zinkuranylazetat als $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6\,H_2O$ nach der Vorschrift aus den *Treadwell*-Tabellen zur Quantitativen Analyse, S. 71 (Wien: Franz Deuticke, 1947). In einigen Fällen wurde das Natrium auch aus der Millivalsumme der Kationen als Differenz berechnet.

Chlorion. Durch Fällung mit Silbernitrat in schwach salpetersaurer Lösung fielen das Chlorion als Silberchlorid und das Thiosulfation als Silberthiosulfat aus, welch letzteres aber sogleich in Silbersulfid überging. Nach dem Aufkochen wurde filtriert und mit Ammoniak extrahiert. Während Silbersulfid ungelöst zurückblieb, wurde Silberchlorid quantitativ komplex gelöst. Das Silberchlorid konnte nach Verdampfen des Ammoniaküberschusses durch Zusatz von wenig Salpetersäure wieder quantitativ ausgefällt und gewichtsanalytisch als AgCl bestimmt werden.

Thiosulfation. Die Trennung vom Sulfition erfolgte maßanalytisch, wobei dieses durch Zugabe von Formaldehyd abgebunden wurde. Das Thiosulfation wurde jodometrisch bestimmt.

Sulfition wurde durch Bestimmung des Gesamtjodverbrauches als Differenz bestimmt.

Polythionsäuren. Zur Trennung der etwa vorhandenen Polythionsäuren, Sulfit-, Sulfat- und Dithionitionen benützten wir die ausgezeichneten Methoden von *R. Wollak*,[10] sowie von *Sander* und *Feld*,[11] nach welchen wir eindeutig nicht die geringste Spur von Polythionaten und Dithionit finden konnten.

Sulfation. Bei allen vorhin genannten Arbeitsgängen konnte $SO_4^{=}$ weder erfaßt noch als störend beobachtet werden. Um es zu bestimmen, wurde mittels einer n/10-Jodlösung alles $S_2O_3^{=}$ der Probe in Tetrathionat und alles $SO_3^{=}$ in $SO_4^{=}$ übergeführt; diese schwach angesäuerte Lösung wurde, um eine Zersetzung des Tetrathionates unter Sulfatbildung auszuschließen (vgl. auch *Cherbuliez-Weibel*[6]), in der Kälte (etwa 30° C) unter guter Rührung mit Bariumchloridlösung gefällt. Zur vollständigen Fällung mußte die Probe längere Zeit als sonst stehen gelassen werden.

Der Sulfatwert ergibt sich als Differenz.

Die Sulfatbestimmung im wasserunlöslichen Anteil des Zersetzungsproduktes, der in HCl unter Aufkochen gelöst wurde, konnte nach Abfiltrieren des auch hier unlöslich gebliebenen Schwefels normal durchgeführt werden.

---

[10] *R. Wollak*, Z. analyt. Chem. **80**, 1 (1930).

[11] *A. Sander*, Köth. Chem.-Ztg. **43**, 173 (1919). — *A. Sander* und *W. Feld*, Abegg-Auerbach Bd. IV/1/I, S. 565ff 1927.

Arbeitsvorschrift für Darstellung und Aufbewahrung von CaS_2O_3.

1. Analysenreines Calciumchloridhexahydrat wird zu einer dreiviertel gesättigten Lösung in reinstem redest. Wasser gelöst, sodann mit reinstem CaO auf ein p_H von etwa 8 bis 9 gebracht und auf 40° C (Thermostat) erwärmt.
2. Zur guten Durchmischung sowie zur Abhaltung des Kohlendioxyds und des Luftsauerstoffes wird ein kräftiger Stickstoffstrom durchgeleitet.
3. Analysenreines Natriumthiosulfatpentahydrat, welches vorher vorsichtig bei 48° C geschmolzen und ebenfalls mit reinstem CaO auf ein p_H von etwa 8 bis 9 gebracht wurde, wird langsam zugesetzt.
4. Nach 4 Stunden wird durch eine auf 40° C vorgewärmte Nutsche durch dreifaches Blaubandfilter vom ausgeschiedenen Kochsalz befreit (eventuell Wiederholung!).
5. Stufenweise auf 0° C abgekühlt und dekantierend mit eiskalter (0° C) Mutterlauge gewaschen (Dekantationsverfahren!).
6. Ausfrieren des Restes an Calciumthiosulfathexahydrat bei — 20° C.
7. Aufbewahrung: feucht und kühl im Dunkeln!

Zusammenfassung.

Es wird eine verbesserte Darstellungsmethode des Calciumthiosulfathexahydrats beschrieben.

Durch Verlegung der Reaktion in den schwach alkalischen Bereich und Einhaltung genau ausgearbeiteter Reaktionsbedingungen gelang es ohne Umkristallisieren, reinere und stabilere Produkte in höherer Ausbeute als bisher zu erhalten.

Der Zersetzungsmechanismus des Calciumthiosulfats wird als Umkehrung der Bildung desselben aus Sulfit und Schwefel in schwach alkalischer Lösung dargestellt.

Der Beweis des Gleichgewichtes wurde mit Hilfe der thermodynamischen Daten aus der Literatur und den eigenen genauen Analysen geliefert.

Eine genaue Arbeitsvorschrift wird gegeben.

4-Oxycumarin-3-essigsäure.

Von

A. Müller und **J. Schneyder.**

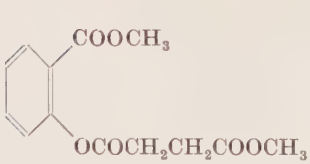
Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 6. Sept. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

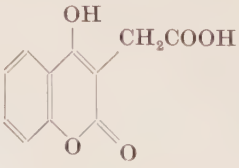
Die bisher noch nicht bekannte 4-Oxycumarin-3-essigsäure ([4-Oxycumarinyl-(3)]-essigsäure) (II) dürfte wegen ihrer strukturellen Beziehungen zu bestimmten biologisch wirksamen Verbindungen Interesse beanspruchen.

Ihre Synthese gelang nach dem Verfahren von *Pauly* und *Lockemann*[1] in Anlehnung an die Vorschriften von *Stahmann*, *Wolff* und *Link*.[2]

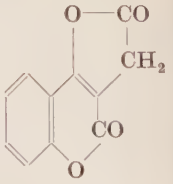
Wir kondensierten zunächst Methylsalicylat mit Bernsteinsäuremonomethylesterchlorid zu Methyl-(o-carbomethoxy-phenyl)-succinat (I) und erhielten aus diesem durch intramolekularen Ringschluß das Natriumsalz der 4-Oxycumarin-3-essigsäure. Die Säure gibt mit Diazomethan den 4-Methoxycumarin-3-essigsäure-methylester. Durch Erhitzen der Säure im Vakuum bildet sich ihr Lacton (III).



I.



II.



III.

Experimenteller Teil.

Methyl-(o-carbomethoxy-phenyl)-succinat (I). In einem zweihalsigen, mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben erhitzt man 100 g frisch

[1] *H. Pauly* und *K. Lockemann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 28 (1915).

[2] *M. A. Stahmann, I. Wolff* und *K. P. Link*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 2287 (1943).

destilliertes Bernsteinsäure-monomethyl-esterchlorid mit der äquimolaren Menge Methylsalicylat erst etwa 3 Stunden auf 140° (Ölbadtemp.) und anschließend auf etwa 120° im Vak. der Wasserstrahlpumpe (Kapillare mit vorgeschaltetem $CaCl_2$-Rohr) noch ungefähr 2 Stunden bis zur Erreichung des vollen Vak. Das Reaktionsgemisch wird mit Äther und Wasser aufgenommen, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, die Ätherlösung mit Na_2SO_4 getrocknet und der Ätherrückstand im Vak. fraktioniert. Hierbei geht erst unverändertes Methylsalicylat und darnach das *Methyl-(o-carbomethoxy-phenyl)-succinat* als farblose viskose Flüssigkeit bei etwa 186° unter 2,5 Torr über. Ausbeute ungefähr 75% d. Th.

$C_{13}H_{14}O_6$ (266,24). Ber. C 58,64, H 5,30. Gef. C 58,5, H 5,4.

d_4^{20} 1,2300, n_D^{20} 1,5084. Ber. M_D 63,59. Gef. M_D 64,57.

4-Oxycumarin-3-essigsäure (II). Man erhitzt in einem mit *Hershberg*-Rührer versehenen dreihalsigen 500-ml-Kolben 9,2 g (0,4 Mole) Natrium in 150 ml Paraffinöl auf 240° (Ölbadtemp.), läßt 53,2 g (0,2 Mole) Methyl-(o-carbomethoxy-phenyl)-succinat unter lebhaftem Rühren innerhalb etwa 20 Min. zutropfen und erhitzt unter Rühren[3] noch weitere 50 Min. auf 240 bis 250°. (Während der Reaktion destilliert etwas Flüssigkeit ab). Man läßt erkalten, gießt das Öl vom Reaktionsprodukt ab, zerreibt dieses in der Reibschale, saugt es vom Öl ab, löst es vorsichtig in etwa 370 ml kaltem Wasser (im Scheidetrichter) und trennt die wässerige Lösung von dem noch abgeschiedenen Paraffinöl. Nach Zusatz von etwa 9 ml konz. Salzsäure (p_H etwa 3,6) geht die beim Ansäuern allmählich entstandene Ausscheidung beim Umrühren in einen zähen Kuchen über, der sich mit einem Glasstab leicht entfernen läßt. Durch weitere etwa 7 ml konz. Salzsäure wird die *4-Oxycumarin-3-essigsäure* ausgefällt. Nach Stehenlassen über Nacht und Absaugen erhält man etwa 8,8 g (20% d. Th.) bräunliches Rohprodukt. Reinigung durch Umkristallisieren aus Eisessig (Tierkohle) oder Aceton oder kochendem Wasser. Farblose Kristalle vom Zersetzungspunkt etwa 228° (korr.) unter Aufschäumen (in offener Kapillare bei raschem Erhitzen).

$C_{11}H_8O_5$ (220,17). Ber. C 60,00, H 3,66.

Gef. C 60,0, 59,9, H 3,8, 3,8.

100 g der bei 20° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,17 g 4-Oxycumarin-3-essigsäure. Löslich in Dioxan und Methanol, schwerlöslich in Äther, unlöslich in Chloroform. — Eisen(III)-chlorid gibt rotviolette Färbung.

[3] Statt des *Hershberg*-Rührers verwendeten wir auch vorteilhaft einen propellerartigen Stahlrührer. Bei sehr lebhaftem Rühren erfolgte jedoch mitunter Verqualmung und Verkohlung des Reaktionsgemisches, offenbar durch Entzündung des fein verteilten Natriums. Bei späteren Versuchen konnte dies durch Ausführung der Reaktion im Stickstoffstrom vermieden werden.

Das *Natriumsalz* $C_{11}H_6O_5Na_2$ wird bei der Titration mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphthalein erfaßt. Es ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das *Silbersalz* fällt beim Versetzen der konz. Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitratlösung aus. Es konnte nicht umkristallisiert und daher nicht ganz rein erhalten werden. Die Analyse deutet indessen unzweifelhaft auf die Formel $C_{11}H_6O_5Ag_2$.

4-Methoxycumarin-3-essigsäure-methylester. Man läßt auf 4-Oxycumarin-3-essigsäure in Methanol überschüssiges Diazomethan in ätherischer Lösung unter Eiskühlung einwirken und erhält nach üblicher Aufarbeitung den *4-Methoxycumarin-3-essigsäuremethylester*, der sich im Hochvak. destillieren läßt. Schmp. 100—101° (korr.; aus Isopropylalkohol).

$C_{13}H_{12}O_5$ (248,23). Ber. C 62,90, H 4,87.

Gef. C 63,0, 62,9, H 5,0, 5,0.

Lacton der 4-Oxycumarin-3-essigsäure (III). Beim Erhitzen der 4-Oxycumarin-3-essigsäure im Hochvak. (Luftbadtemp. bis etwa 185°) sublimiert ein Gemisch von Lacton und Säure, wie aus der C-, H-Bestimmung hervorgeht. Die Säure wird durch Verreiben mit Sodalösung herausgelöst und das abfiltrierte *Lacton* durch neuerliche Hochvakuumsublimation gereinigt.

$C_{11}H_6O_4$ (202,16). Ber. C 65,35, H 2,99. Gef. C 65,7, H 3,3.

Die Prüfung der biologischen Eigenschaften der 4-Oxycumarin-3-essigsäure erfolgt zur Zeit an der I. Medizinischen Universitätsklinik in Wien.

Studien über die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Cyclohexanon und Tetrahydrofuran.

Von

H. Schmid und **A. Maschka.**

us dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Eingelangt am 10. Sept. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Die Herstellung von Adipinsäure und Bernsteinsäure aus Salpeter-äure und Cyclohexanon[1] bzw. Tetrahydrofuran[2] ist von besonderem echnischen Interesse, da diese Säuren Ausgangsprodukte für die Her-ellung der Polyamidfasern sind.

Orientierende Versuche über die Einwirkung der Salpetersäure auf yclohexanon und Tetrahydrofuran gaben folgendes Bild über den eaktionsverlauf:

Für die Adipinsäurebildung aus Cyclohexanon und Salpetersäure bzw. alpetersäure-Salpetrigsäurelösung ist eine Mindesttemp. von 55° C forderlich. Der Umsatz mit Cyclohexanon (1 Mol pro Liter) verläuft 6 n Salpetersäure stürmisch; 1,5 n Salpetersäure ist praktisch wirkungs-s. Salpetrige Säure, die von 0,01 bis 0,2 Mole pro Liter Lösung variiert urde, erhöht die Reaktionsfähigkeit der Salpetersäure. Salpetrige äure ohne Salpetersäure hat keinen merklichen Einfluß.

Der Umsatz von Tetrahydrofuran (Konzentration 0,43 Mole pro ter) mit 10 n Salpetersäure, die 0,01 Mol salpetrige Säure enthält, uft auch bei Kühlung auf 8° C sofort an. 10 n Salpetersäure, die mit minosulfosäure zur Zerstörung der salpetrigen Säure versetzt wurde, ar hingegen nach $1^1/_2$stündigem Erhitzen auf 50° C praktisch wirkungslos.

---

[1] *E. Looft*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1545 (1894). — *J. Wislicenus* und *Mager*, Liebigs Ann. Chem. **275**, 362 (1893). — Amer. P. Dow Chemical Co., ertragen von *R. P. Perkins* und *A. J. Dietzler* 1960211 vom 3. 11. 1932. — gl. auch *R. Asmus*, Organische Synthesen, S. 17. Braunschweig: Verlag eweg. 1937.

[2] It. P. I. G. Farbenindustrie A. G. 388682 vom 5. 12. 1940; Belg. P. G. Farbenindustrie A. G. 444240 vom 22. 1. 1942.

Diese Vorversuche zeigen, daß für die Oxydation des Cyclohexanons und Tetrahydrofurans durch Salpetersäure das Zusammenwirken von Salpetersäure und Salpetrigsäure erforderlich ist und legen den Schluß nahe, daß Stickstofftetroxyd ($HNO_2 + HNO_3 = N_2O_4 + H_2O$) bzw. Stickstoffdioxyd eine entscheidende Rolle beim Mechanismus dieser Reaktionen spielt.

Tatsächlich haben wir auch gefunden, daß Stickstofftetroxyd mit Cyclohexanon bzw. Tetrahydrofuran in organischen Lösungsmitteln, wie Paraffinöl oder Tetrachlorkohlenstoff, zu Adipinsäure bzw. Bernsteinsäure reagiert. Diese Reaktionen sind Gegenstand nachfolgender Untersuchungen.

1. Reaktion zwischen Stickstofftetroxyd und Cyclohexanon in Tetrachlorkohlenstofflösung.

Die Reaktion von flüssigem Stickstofftetroxyd mit reinem oder in Paraffinöl gelöstem Cyclohexanon ist so heftig, daß die Temperatur (Zimmertemperatur) nicht konstant gehalten werden kann. Der Umsatz von gasförmigem Stickstofftetroxyd mit Cyclohexanon in Paraffinöl oder in Tetrachlorkohlenstoff verläuft hingegen bei Zimmertemperatur so gemäßigt, daß die Reaktion unter isothermen Bedingungen leicht studiert werden kann. Oberhalb etwa 70° C verlaufen auch die Reaktionen in diesen Medien stürmisch, mitunter explosiv.

Die Versuche zur Aufklärung der Stöchiometrie wurden zur Ausschaltung aller Undichtigkeiten in einem vollkommen hahn- und schlifflosen Reaktionsgefäß vorgenommen. Es war mit einer Reihe von Zerbrechventilen versehen, die nach dem Gebrauch abgeschmolzen wurden.

Das evakuierte Reaktionsgefäß wurde mit gasförmigem Stickstofftetroxyd (und -dioxyd) gefüllt, der Druck mittels eines Quarzmanometers von *Bodenstein* gemessen. Aus Druck, Temperatur, Volumen und Dissoziationskonstante des Stickstofftetroxydes errechnet sich die Menge von Stickstofftetroxyd und -dioxyd. Nach Beschickung des Reaktionsgefäßes mit in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Cyclohexanon orientierte man sich über den Fortgang der Reaktion durch Verfolgung des Gasdruckes. Die Analyse erfolgte nach Beendigung der Reaktion. Zunächst wurde die Zusammensetzung des über der Lösung befindlichen Gases bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde mittels eines evakuierten Kolbens bestimmten Volumens eine Gasprobe aus dem Reaktionsgefäß entnommen. Die Messung des Anfangs- und Enddruckes im Kolben geschah mit Hilfe des *Bodenstein*-Quarzmanometers. Aus der Gasprobe wurden die Stickoxyde[3] und das Kohlendioxyd durch Zugabe von Kalilauge absorbiert; der Druck wurde nachher neuerdings gemessen. Das Restgas bestand nahezu aus reinem Stickstoff; Stickoxydul war nur in untergeordnetem Maße vorhanden. In der Kalilauge erfolgte die Bestimmung des Gesamtstickstoffes nach *Devarda* und die des Nitritstickstoffes nach *Lunge*. Die noch im Reaktionsgefäß verbliebenen Stickoxyde wurden

[3] Da Stickstofftetroxyd bzw. -dioxyd immer in großem Überschuß angewendet wurde, wurde Stickoxyd in Form von Stickstofftrioxyd absorbiert.

durch drei mit Kalilauge beschickte Waschflaschen gesaugt und der Gesamt- und Nitritstickstoff in diesen Absorptionsgefäßen bestimmt. Von der Reinheit der filtrierten und mit Äther gewaschenen Adipinsäure überzeugte man sich durch die Schmelzpunktbestimmung. Sowohl der Tetrachlorkohlenstoff als auch der Waschäther wurden abgedunstet, die Rückstände in verd. Alkohol gelöst und diese Lösungen auf nicht umgesetztes Cyclohexanon und auf Adipinsäure untersucht. Die Bestimmung von Cyclohexanon, Adipinsäure und anderen organischen Säuren nebeneinander erfolgte durch Oximierung des Cyclohexanons in alkohol. Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat. Die dadurch in Freiheit gesetzte Salzsäure wurde ebenso wie die Adipinsäure potentiometrisch mit Kalilauge unter Verwendung einer Kalomel-Glaselektrode titriert.

Von den Versuchsresultaten ist ein Beispiel in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1.

		Temperatur 20,5° C Versuchsdauer 17 Stunden
Ausgangsprodukte:		
CCl_4	ccm	200
$C_6H_{10}O$	Mole	0,0912
N_2O_4[4]	„	0,2397
Endprodukte:		
N_2O_4[5]	„	0,1233
NO[6]	„	0,0233
N_2O	„	0,0021
N_2	„	0,0975
$C_6H_{10}O_4$	„	0,0698
Ausbeute an $C_6H_{10}O_4$	Prozente	76,8
Carbonsäuren, außer $C_6H_{10}O_4$	Äquivalente	0,046
Stickstoffhaltige Gase:		
N_2O_4[4]	Prozente	5,7
NO	„	3,1
N_2O	„	1,9
N_2	„	89,3
Stickstoffbilanz	„	— 2,2
Sauerstoffbilanz	„	— 15,2[7]
Kohlenstoffbilanz	„	— 15,1[7]

Es ist daraus ersichtlich, daß die stickstoffhaltigen Gase, die bei der Reaktion gebildet werden, nahezu nur aus Stickstoff bestehen;

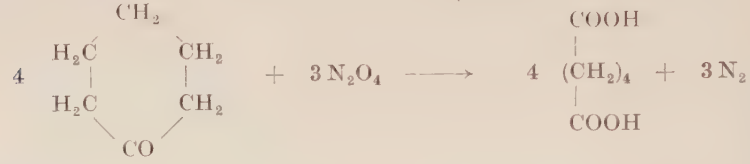
[4] Analytische Menge $= [N_2O_4] + \frac{[NO_2]}{2}$.

[5] Analytische Menge $= [N_2O_4] + \frac{[NO_2]}{2} + \frac{[N_2O_3]}{2}$; die eckig geklammerten Symbole bedeuten hier die wirklichen Mengen in Molen.

[6] Analytische Menge $= [NO] + [N_2O_3]$.

[7] Der Fehlbetrag an Sauerstoff und Kohlenstoff ist offenbar darauf zurückzuführen, daß neben Adipinsäure vorwiegend Kohlendioxyd entsteht. z. die Tetrahydrofuranversuche, bei denen Kohlendioxyd bestimmt wurde.

Stickoxyd und Stickoxydul treten gegenüber Stickstoff gänzlich zurück. Die Stöchiometrie der Adipinsäurebildung aus Cyclohexanon und Stickstofftetroxyd läßt sich daher durch die Gleichung



darstellen.

2. Reaktion zwischen Stickstofftetroxyd und Tetrahydrofuran in Tetrachlorkohlenstofflösung.

Der Umsatz verläuft unter den gleichen Bedingungen wesentlich langsamer als die Cyclohexanonreaktion. Orientierende Versuche ergaben, daß bei dieser Reaktion das Stickstofftetroxyd vorwiegend in Stickoxyd übergeht. Um ein Platzen der Glasgefäße zu vermeiden, wurden kleine Mengen Tetrahydrofuran, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff (0,07 bis 0,11 Mole Tetrahydrofuran auf 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff), in große, mit Stickstofftetroxyd gefüllte Glasballons (Rauminhalt 5,5 bis 7 l) eingebracht. Das Reaktionsgefäß war so wie beim Cyclohexanonumsatz hahn- und schlifflos. Die Versuchsdauer wurde bis auf 26 Tage ausgedehnt. Von einer Schüttelung dieser großen Reaktionskolben wurde abgesehen. Das von der I. G. Farbenindustrie A. G. bezogene Tetrahydrofuran wurde über Kalziumoxyd destilliert und die zwischen 64 und 65° C übergehende Fraktion verwendet. Die Versuchsmethodik wird im nachfolgenden nur so weit beschrieben, als sie sich von der beim Cyclohexanon angewendeten unterscheidet. Der evakuierte Reaktionskolben wurde mit flüssigem Stickstofftetroxyd beschickt, die Menge desselben durch Differenzwägung des Vorratsgefäßes bestimmt. Hierauf folgte die Füllung des Reaktionsgefäßes mit in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Tetrahydrofuran. Das Restgas, das nach Absorption der diversen Stickoxyde und des Kohlendioxyds durch Kalilauge übrigblieb, wurde in folgender Weise analysiert: Zunächst wurde bei — 65° C der Tetrachlorkohlenstoffdampf und der Wasserdampf kondensiert. Die Bestimmung von Stickoxyd und Stickoxydul erfolgte durch Kondensation bei — 180° C, Stickoxyd wurde mit Kaliumpermanganat titriert. Die Kalilauge, die zur Absorption der höheren Stickoxyde und des Kohlendioxyds der Gasprobe zugeführt wurde, wurde mit Bariumchloridlösung versetzt und das entstandene Bariumkarbonat abfiltriert. Nach Versetzen des Bariumkarbonats mit Salzsäure wurde das Kohlendioxyd im Kaliapparat aufgefangen und gravimetrisch bestimmt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Die unter den beschriebenen Versuchsbedingungen erzielten Ausbeuten an Bernsteinsäure liegen zwischen 85% und 88%. Die erhaltenen Produkte zeigen ohne jede Reinigung Schmelzpunkte von 181 bis 183° C. Die Ausbeute bei 7 Tagen Versuchsdauer ist praktisch die gleiche wie bei 14 Tagen. Auf Grund der aufgefundenen Kohlendioxydmengen läßt sich schließen, daß der größte Teil des nicht zu Bernsteinsäure

Tabelle 2.

		Temperatur in °C			
		20	35	20	35
		Versuchsdauer in			
		15	15	7	7
		Tagen			
Ausgangsprodukte:					
C_4H_8O[8]	Mole	0,1142	0,0886	0,0800	0,0575
N_2O_4[9]	„	0,4033	0,3147	0,2877	0,2087
Endprodukte:					
N_2O_4[10]	„	0,1520	0,0993	0,1028	0,0617
NO[11]	„	0,3506	0,2966	0,2554	0,2159
N_2O	„	0,0081	0,0093	0,0093	0,0052
N_2	„	0,0462	0,0423	0,0642	0,0347
CO_2	„		0,0426	0,0327	0,0448
$C_4H_6O_4$	„	0,1005	0,0754	0,0704	0,0501
Ausbeute an $C_4H_6O_4$	Prozente	88	85	88,0	87,0
Stickstoffhaltige Gase:					
N_2O_4[10]	„	27,3	22,2	24,1	19,4
NO[9]	„	63,0	66,3	59,9	68,0
N_2O	„	1,4	2,0	1,0	1,6
N_2	„	8,3	9,5	15,0	11,0
Stickstoffbilanz	„	—5,4	—4,9	+5,7	+0,4
Sauerstoffbilanz	„		—7,3	—11,2	—9,4
Kohlenstoffbilanz	„		—2,9	—1,8	+6,6

umgesetzten Tetrahydrofurans zu Kohlendioxyd oxydiert wurde. Dafür spricht auch der Umstand, daß der in Tetrachlorkohlenstoff aufgefundene Reaktionsrückstand[12] sehr gering ist. Die Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Gase am Ende der Versuche zeigt keine deutliche Abhängigkeit von Versuchsdauer und Versuchstemperatur. Die mittlere Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Endgase ist etwa:

$$23\%\ N_2O_4, \quad 64{,}5\%\ NO, \quad 11\%\ N_2, \quad 1{,}5\%\ N_2O.$$

Unter Ausschluß des unverbrauchten Stickstofftetroxyds ist die prozentische Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Gase:

$$84\%\ NO, \quad 14\%\ N_2, \quad 2\%\ N_2O.$$

Zum Unterschied vom Cyclohexanon-Salpetersäureumsatz kann für

[8] Bei allen Versuchen 0,42 Mole C_4H_8O pro Liter CCl_4.
[9] S. Anm. 4 der Tabelle 1.
[10] S. Anm. 5 der Tabelle 1.
[11] S. Anm. 6 der Tabelle 1.
[12] Die potentiometrische Titration dieses in 10%igem, wäßrigem Alkohol aufgeschlämmten Rückstandes ergab geringe Mengen an starken Säuren.

die Reaktion zwischen Tetrahydrofuran und Salpetersäure keine einfache stöchiometrische Gleichung angegeben werden.

Bei den in Tabelle 3 angegebenen Versuchen wurde die Versuchsdauer verkürzt; sie lag zwischen 24 und 75 Stunden. Die Resultate wurden zum größten Teil auf gleichem Wege erhalten wie die der bereits besprochenen Versuche. Nur wurde die genauere Kohlendioxydbestimmung mit Hilfe von Aminosulfosäure[17] in Anwendung gebracht. Die Analysen bei dieser Versuchsreihe wurden noch in der Weise ausgedehnt, daß der Rückstand beim Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs und das Wasser, mit dem die Bernsteinsäure gewaschen wurde, sowohl der potentiometrischen Titration als auch der Gesamtstickstoffbestimmung unterzogen wurden.

Tabelle 3.

		Temperatur in °C				
		20	20	35	35	35
		Versuchsdauer in				
		75	72	45	47	24
		Stunden				
Ausgangsprodukte:						
C_4H_8O[13]	Mole	0,1306	0,0959	0,1146	0,1140	0,0967
N_2O_4[14]	„	0,4592	0,3374	0,4042	0,4022	0,3403
Endprodukte:						
N_2O_4[15]	„	0,1717	0,1252	0,1386	0,1337	0,1245
NO[16]	„	0,3977	0,3109	0,3730	0,3571	0,3015
N_2O	„	0,0181	0,0071	0,0124	0,0115	0,0068
N_2	„	0,0697	0,0456	0,0524	0,0615	0,0407
CO_2	„	0,0542	0,0477	0,0598	0,0529	—
HNO_3	„	0,0261	0,0814	0,0238	0,0255	0,0299
$C_4H_6O_4$	„	0,1074	0,0793	0,0924	0,0942	0,0778
Ausbeute an $C_4H_6O_4$	Prozente	82,3	82,6	80,7	82,3	80,4
Stickstoffhaltige Gase:						
N_2O[15]	„	26,1	25,8	24,1	23,7	26,3
NO[14]	„	60,5	63,5	64,6	63,4	63,7
N_2O	„	2,8	1,4	2,2	2,0	1,4
N_2	„	10,6	9,3	9,1	10,9	8,6
Stickstoffbilanz	„	+ 2,7	+ 0,5	— 0,6	— 1,0	— 0,8
Sauerstoffbilanz	„	— 7,8	— 7,4	— 8,7	— 10,4	
Kohlenstoffbilanz	„	— 7,4	— 4,9	— 6,3	— 5,8	

[13] Bei allen Versuchen 0,42 Mole C_4H_8O pro Liter CCl_4.
[14] S. Anm. 4 der Tabelle 1.
[15] S. Anm. 5 der Tabelle 1.
[16] S. Anm. 6 der Tabelle 1.
[17] *A. Maschka* und *H. Frauenschill*, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 128 (1948).

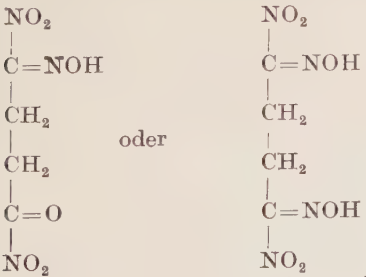
Beim Vergleich mit den Resultaten der Tabelle 2 zeigt sich, daß hier die Ausbeuten an Bernsteinsäure etwas tiefer liegen (80 bis 82%). Da sich die beiden Versuchsreihen nur durch die Versuchsdauer voneinander unterscheiden, sind die geringeren Ausbeuten offenbar der kürzeren Reaktionszeit zuzuschreiben. Bei 35° C fällt nach einer Reaktionszeit von etwa 20 Stunden Bernsteinsäure aus, bei 20° C erst nach der doppelten Zeit. Außer der Geschwindigkeitserhöhung ist kein merklicher Einfluß der Temperatur deutlich erkennbar. Bei einem Versuche wurde probeweise Bernsteinsäure zu Beginn zugegeben, um festzustellen, ob dadurch ein vorzeitiges Ausfallen von Bernsteinsäure herbeigeführt wird. Das Ergebnis war negativ. Es treten also keine Übersättigungserscheinungen auf. Bernsteinsäure ist in Tetrachlorkohlenstoff praktisch unlöslich. Die blaugrüne Färbung der Tetrachlorkohlenstofflösung durch Stickstofftrioxyd (gemischt mit Stickstoffdioxyd) *vor* Ausscheidung der Bernsteinsäure zeigt, daß Stickstoffdioxyd bzw. -tetroxyd reagiert hat, ohne zunächst Bernsteinsäure zu bilden, daß also eine größere Menge eines in Tetrachlorkohlenstoff löslichen Zwischenproduktes gebildet wurde. Einen Hinweis auf die Natur dieses Zwischenproduktes erhielten wir durch Behandlung der Tetrachlorkohlenstofflösung mit Kaliumhydroxyd. Es entstand dabei eine rote Substanz, die offenbar das Salz einer Nitrolsäure[18] ist.

Als Zerfallsprodukte der Nitrolsäuren treten Stickoxyd, Stickstoff, Stickoxydul,[19] also gerade diejenigen Gase auf, die bei der Einwirkung des Stickstofftetroxyds auf Tetrahydrofuran entstehen. Die Nitrolsäure gibt beim Zerfall die entsprechende Karbonsäure.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Reaktion von Stickstofftetroxyd mit Cyclohexanon und mit Tetrahydrofuran unter solchen Bedingungen studiert, daß die Reaktionen bei Zimmertemperatur isotherm ablaufen.

2. Unter diesen Bedingungen reagiert Cyclohexanon mit Stickstofftetroxyd in Tetrachlorkohlenstofflösung vorwiegend zu Adipinsäure;

[18] 

[19] *V. Meyer*, Liebigs Ann. Chem. **175**, 104 (1875).

das dabei entwickelte Gas ist (bis auf ein paar Prozente Stickoxyd und Stickoxydul) Stickstoff.

Die Stöchiometrie der Adipinsäurebildung wird durch die Gleichung

$$4\,C_6H_{10}O + 3\,N_2O_4 \rightarrow 4\,C_6H_{10}O_4 + 3\,N_2$$

wiedergegeben.

3. Tetrahydrofuran reagiert mit Stickstofftetroxyd in Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur bis zu 88% zu Bernsteinsäure, in untergeordnetem Maße zu Kohlendioxyd. Zum Unterschied vom Cyclohexanonumsatz ist bei dieser Reaktion die Stickoxydmenge um ein Mehrfaches größer als die Stickstoffmenge. Als Zwischenprodukt tritt eine Nitrolsäure auf, die beim Zerfall Bernsteinsäure gibt.

Zur Klärung des Begriffes Oxydation.

Von

E. Hayek.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(*Eingelangt am 11. Sept. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.*)

Der Begriff Oxydation wird bekanntlich in verschiedener Weise definiert. Zunächst wurde darunter allgemein Zuführung von Sauerstoff (eigentliche Oxydation) bzw. Wegnahme von Wasserstoff (Dehydrierung) verstanden, während seit *Ostwald* die Abgabe von Elektronen durch ein Atom oder Ion als kennzeichnend für den Oxydationsvorgang betrachtet wird. Die letztere, elektrochemische Definition ist insofern umfassender, als darin zum Beispiel auch die Chlorierung eines Metalles im System Metallion Chlorion enthalten ist, während man die Chlorierung eines Nichtmetalles, insbesondere von Kohlenstoff oder den Austausch von Wasserstoff gegen Chlor in einem Kohlenwasserstoff, lieber als eigene Kategorie bestehen läßt und nicht dem Begriff Oxydation unterordnet. Offensichtlich handelt es sich aber um eine Oxydation, wenn man über eine Chlorierung und Austausch des Chlors mit Hydroxyl dieses an Stelle von Wasserstoff mit Kohlenstoff verbindet.

In der anorganischen Chemie geht man bekanntlich weiter, indem man auch bei den Verbindungen, in denen bestimmt keine Ionen vorliegen, wie z. B. bei Hydrazin, den Begriff elektrochemische Wertigkeit anwendet und sie als aus Atomionen bestehend annimmt, so daß auch bei Reaktionen solcher Stoffe die Erhöhung der positiven bzw. die Erniedrigung der negativen elektrochemischen Wertigkeit Oxydation bedeutet. Diese Begriffsbildung ist für die Berechnung der Äquivalenzverhältnisse in Redoxreaktionen der Maßanalyse und Elektrolyse unentbehrlich. Sie läßt sich natürlich auch auf die organischen Verbindungen anwenden, doch wird es bei diesen besonders deutlich, daß es sich nur um eine formale Anschauung handelt, mit der sich zwar in vielen Fällen rechnen läßt, die den tatsächlichen physikalischen Zuständen aber nicht entspricht.

Es ergibt sich also, daß die ältere, rein chemische Definition des Begriffes Oxydation, welche auf tatsächliche Vorgänge zurückgeht, nicht alle Reaktionen umfaßt, die man nach der elektrochemischen Definition berücksichtigt, daß diese Definition aber zum Teil rein fiktiven, formalen Charakter hat, der zu den tatsächlich bestehenden Verhältnissen im Widerspruch steht. Daraus ergibt sich die Aufgabe zu untersuchen, ob es möglich ist, eine neue Definition für den Begriff Oxydation zu schaffen, die einerseits alle Vorgänge umfaßt, welche unter die eine oder die andere alte Definition fallen, anderseits aber den tatsächlichen physikalischen Zuständen oder Bindungsänderungen voll Rechnung trägt.

Man könnte zunächst daran denken, durch die übliche formale Anwendung der Elektronentheorie der Valenz dem Ziel näher zu kommen. Nach dieser ergeben sich die folgenden stabilen Bindungsmöglichkeiten für zwei charakteristische Beispiele Sauerstoff und Stickstoff, wenn man, wie üblich, Elektronenpaarbindung (Kovalenzbindung) und Ionenbindung (elektrostatische Bindung) unterscheidet und jedes Elektronenpaar durch einen Strich darstellt. Dabei sind bindende Elektronenpaare nur zur Hälfte dem betrachteten Atom zugehörig und die Differenz aus der Valenz-Elektronenanzahl, die dem ungebundenen Atom nach seiner Stellung im Periodensystem zukommt, einerseits und der Zahl der unanteiligen und halben anteiligen Elektronenpaare anderseits ergibt einen Ladungszustand des Atoms, der zu den Ionenbindungen bzw. semipolaren Doppelbindungen Anlaß gibt.

Die Gesamtwertigkeit des Atoms, das heißt die Anzahl der insgesamt gebundenen Äquivalente ergibt sich als Summe der von ihm geäußerten Kovalenzbindungen und elektrostatischen Bindungen (Ladungen). Die letztere Zahl hat natürlich nichts mit der elektrochemischen Wertigkeit zu tun, zu deren Berechnung auch alle Kovalenzbindungen polar zerlegt werden.

Aus den Beispielen ergibt sich klar, daß diese Formelbilder zur Kennzeichnung des Begriffes Oxydation unzureichend sind. Es stehen beim Stickstoff in der vierten Zeile die verschiedensten Oxydationsstufen in einer Gruppe nebeneinander und in der fünften Zeile sind sogar $NH_4^{\cdot}$ und NO_3' vereinigt, weil der Stickstoff in ihnen die gleiche Art und Anzahl von Bindungen äußert, während sie entsprechend den üblichen Begriffen von Oxydationsstufe und Wertigkeit an verschiedenen Enden der Reihe stehen sollten.

Einen Ausweg aus diesen Schwierigkeiten ergibt die Berücksichtigung der Polarisation der Atombindung, der Verschiebung des Schwerpunktes der negativen Ladung, die ins Extrem verzerrt, durch den schon besprochenen Begriff elektrochemische Wertigkeit erfaßt wird. Physikalisch quantitativ zugänglich ist der polare Charakter am besten im Dipolmoment zweiatomiger Verbindungen. So kann man bekanntlich aus

Tabelle 1.

Symbol	Kovalenzbindungen	Ladung	Gesamtwertigkeit	Beispiele
	des Sauerstoff- bzw. Stickstoffatoms			
		A. Sauerstoff.		
$\overline{\underline{O}}$	0	— 2	2	Na_2O
$-\overline{\underline{O}}$	1	— 1	2	KOH, BaO_2
$-\overline{\underline{O}}-$	2	0	2	H_2O, O_2
$-\overline{\underline{O}}-$	3	+ 1	4	$H_3O^{\cdot}$
$-O-$	4	+ 2	6	$Be_4O(CH_3COO)_6$[1] (O inmitten eines Berylliumtetraeders, analog vielleicht B_4O_7'')
		B. Stickstoff.		
$\overline{\underline{N}}$	0	— 3	3	K_3N
$-\overline{\underline{N}}$	1	— 2	3	CaNH
$-\overline{\underline{N}}-$	2	— 1	3	$NaNH_2$
$-\overline{\underline{N}}-$	3	0	3	NH_3, N_2H_4, NH_2OH, HNO_2
$-N-$	4	+ 1	5	$NH_4^{\cdot}$, NO_3'

em gemessenen Dipolmoment des HCl, im Vergleich mit dem aus dem pektroskopisch gefundenen Kernabstand bei Annahme reiner Ionenindung zu erwartenden Dipolmoment, die HCl-Bindung als zu 17% onisch berechnen. Einen anderen Weg hat *Pauling*[2] eingeschlagen, ndem er unter Annahme der Additivität der Bindungsenergien diese ür binäre Verbindungen aus der Bindungsenergie der Elemente berechnete nd mit der aus thermischen Daten festgestellten verglich. Aus dem Unterschied ergab sich ein Maß für den polaren Charakter der Bindungen.

Pauling[2] konnte auf diese Weise die Metalloide nach ihrer „Elektronegativität" in eine Reihe bringen (H, P, J, S, C, Br, Cl, N, O, F, später erweitert), so daß in allen Verbindungen das rechtsstehende Element egativer ist als das linksstehende. Der Schwerpunkt der negativen

[1] *W. H. Bragg* und *G. T. Morgan*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **104**, 37 (1923).

[2] *L. Pauling*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3570 (1932).

Ladung ist stets nach dem rechtsstehenden Element verschoben, der Anteil des Elektronenbesitzes des rechtsstehenden Elementes an dem Bindung vermittelnden Elektronenpaar ist also größer als der des in der Reihe linksstehenden. Wendet man diese Erkenntnis beispielsweise auf die einfachsten C—O—H-Verbindungen an und schreibt die nach dem Oxydationsgrad geordneten Formelbilder, indem man den verschiedenen Elektronen-Besitzanteil in bekannter Weise[3] durch Keile symbolisiert, so erhält man folgende Reihe:

Die Verminderung des gesamten Elektronen-Besitzanteiles des Kohlenstoffatoms erweist sich so als charakteristisch für den zunehmenden Oxydationszustand, durchaus in Analogie zur Oxydation z. B. von Fe$^{\cdot\cdot}$ zu Fe$^{\cdot\cdot\cdot}$ und nur mit dem Unterschied, daß es sich im Falle des C nicht um sprunghafte Änderungen ganzzahliger Werte handelt, sondern um gleitende Änderung sowie gebrochene Zahlen, welche die Wahrscheinlichkeit des Auftretens der Bindungselektronen im Bereich des einen oder anderen Atoms angeben. Durch *Fourier*-Analyse der Röntgeninterferenzen an Festkörpern[4] ist auch experimentell die Möglichkeit gegeben, diese Abnahme der Elektronendichte im Bereich des oxydierten Atoms und ihre Zunahme um das Oxydierende herum festzustellen.

Aus diesen Tatsachen, die sich durch die Reihe der X—O—H-Verbindungen und andere beliebig vermehren ließen, ergibt sich die gesuchte allgemein-gültige Definition: *Oxydieren heißt, den mittleren Elektronen-Besitzanteil eines Atoms vermindern.* In der Oxydationsreaktion wird das Atom mit einem oder mehreren Atomen verbunden, welche die Bindungselektronen mehr beanspruchen als ihre Vorgänger. Reduktion ist dementsprechend ein Vorgang, der den Elektronen-Besitzanteil eines Atoms vergrößert.

Die Beifügung „mittlerer" Besitzanteil ist notwendig, weil die Besitzanteile — mit Ausnahme der extremen Ionenverbindungen — fortwährenden Schwankungen unterliegen, während das Ergebnis der Messungen oder Reaktionen zur Prüfung des Oxydationsgrades im allgemeinen nicht den Zustand eines einzelnen Atoms ergibt, sondern das statistische Mittel des Zustandes der korrespondierenden Atome in dem betrachteten chemischen Individuum. In Sonderfällen kann man feststellen, welcher Teil einer Atomart einen wesentlich anderen Zustand einnimmt, als die

[3] Vgl. *B. Eistert*, Tautomerie und Mesomerie. Stuttgart. 1938.

[4] *H. G. Grimm, R. Brill, C. Hermann* und *C. Peters*, Naturwiss. **26**, 479 (1938).

estlichen korrespondierenden Atome. So in allen Fällen, wo eine teil-
eise Dissoziation vor sich geht, also z. B. für jedes 10^7te Sauerstoff-
tom und ein entsprechendes Wasserstoffatom in Wasser bei Normal-
emperatur. Alle diese Schwankungen, welche jedes Atom innerhalb
ines gewissen Zeitraumes mitmacht, sollen durch das Wort „mittlerer"
esitzanteil erfaßt werden. Die Schwankungen selbst, also z. B. die
issoziation und die Rückbildung der undissoziierten Verbindung,
tellen im Sinne der neuen Definition Redoxvorgänge dar. Die Anwendung
es Begriffes „Elektronendichte" an Stelle des schwerfälligen „Elektronen-
esitzanteil" wäre insofern nicht korrekt, als eine Änderung der Elektronen-
ichte um ein Atom unter Umständen auch erfolgen kann, ohne daß
ie prozentuelle Anteiligkeit der Bindung gegenüber dem Partner ver-
ndert wird, z. B. infolge einer durch thermische Einwirkung verur-
achten Veränderung des Abstandes der Atome.

Die obige Definition ist nicht nur umfassender als die bisher üblichen
estlegungen, da sie sowohl die der alten chemischen als auch die der
lektrochemischen Definition zugehörigen Oxydationsvorgänge erfaßt,
ondern auch schärfer. Unscharfe Begriffe, wie „der Alkohol wird zur
äure oxydiert", werden auf die Einzelreaktionen, nämlich Verminderung
es Elektronen-Besitzanteils von C und H zugunsten von O zurück-
eführt. Die Sauerstoffaufnahme von BaO zu BaO_2, die nach der älteren
efinition eine Oxydation des Bariums darstellt, aber nicht nach der
oderneren, welche die Zunahme der positiven Ladung in den Vorder-
rund stellt, erweist sich als Oxydation des Sauerstoffions, welches ein
aar Elektronen, das es im alleinigen Besitz hatte, als bindendes
lektronenpaar zur Verfügung stellen muß und dadurch seinen Elektronen-
esitzanteil vermindert:

$$\overline{\underline{O}}|^{(--)} \rightarrow \overline{\underline{O}}-\overline{\underline{O}}|^{(--)}$$

Die neue Definition hat ferner den Vorteil, daß sie auch Fälle umfaßt,
ie zwar nach der chemischen, aber streng genommen nicht nach der
ektrochemischen Definition eine Oxydation darstellen, so z. B. die
xydation von SiH_4 zu SiO_2. Es ändert sich nämlich in diesem Falle
eder die Anzahl der vom Silizium ausgehenden Kovalenzbindungen,
och seine elektrochemische Wertigkeit, denn nach der *Pauling*schen
lektronegativitätsreihe ist Silizium nicht nur positiver als Sauerstoff,
ondern auch als Wasserstoff, so daß die formale elektrochemische Wertig-
eit mit plus vier konstant bleibt, also von diesem Gesichtspunkt aus
eine Oxydation vorliegt. Natürlich ändert sich aber der Elektronen-
esitzanteil entsprechend der neuen Definition und in Übereinstimmung
it der chemischen Anschauung. Der gleiche Fall liegt bei der Ver-
rennung von Cyanamid zu Kohlendioxyd vor.

Praktisch kann man die neue Definition auch so formulieren, daß

man unter Oxydation — die sich immer auf eine bestimmte Atomart beziehen muß — den Ersatz eines gebundenen Atoms durch ein in der *Pauling*schen Elektronegativitätsreihe mehr auf der negativen Seite stehendes Atom versteht. Oder noch einfacher: Oxydieren heißt, ein Atom positiver machen. Die neue Definition umfaßt alle Fälle, die einer der üblichen Definitionen angehören mit der einen Ausnahme, daß sie der älteren chemischen Definition widerspricht im Falle der Fluorierung von Sauerstoff, die sie als eine Oxydation des Sauerstoffs darstellt und nicht des Fluors.

Die oben bei den Bindungsmöglichkeiten des Stickstoffs betonte Unfähigkeit des gebräuchlichen Elektronen-Formelbildes die Unterschiede der Oxydationsstufe zwischen NH_4^+ und NO_3^- anzeigen zu können, kann jetzt so erklärt werden: N im NH_4^+ hat von jeder H-N-Bindung den größeren Elektronen-Besitzanteil, in der N-O-Bindung den kleineren. Es ergibt sich folgendes Bild:

und damit eindeutig die höhere Oxydationsstufe des N im Nitration. (Hierbei stellt die Nitratformel allerdings nur eine der drei in bezug auf die Lage der Doppelbindungen möglichen mesomeren Grenzformen dar; jedoch wird hierdurch die schwebende Frage nicht berührt.) Diese qualitativen Überlegungen ließen sich wohl mit Hilfe der *Pauling*schen Elektronegativitätswerte zu quantitativen Werten ausbauen.

Die neue Fassung des Oxydationsbegriffes schließt im weiteren Sinne auch die induktiven Effekte[5] ein, welche den Elektronen-Besitzanteil eines Atoms durch Einführung „polarer Gruppen" oder „Schlüsselatome" in das gleiche Molekül ohne direkte Bindung an das betrachtete Atom beeinflussen. Allerdings sind diese Änderungen relativ zu den unmittelbar bewirkten meist gering, sie können aber, wie bekanntlich bei der Azidifizierung von Wasserstoff, für die Reaktionsfähigkeit eine große Rolle spielen. Jedenfalls erscheint der Hinweis notwendig, daß diese Effekte und die Vorgänge bei Oxydationsreaktionen in die gleiche Kategorie gehören.

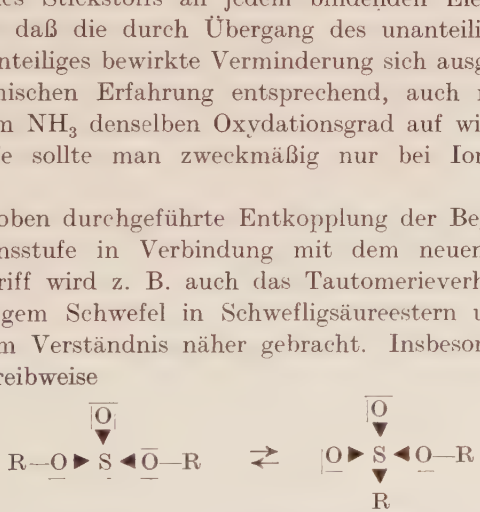
In bezug auf die Begriffe „Oxydationsstufe" und „Wertigkeit" sei noch folgendes bemerkt: Man scheut sich häufig, den Stickstoff in NH_4^+ als fünfwertig anzunehmen, weil er in seinem Verhalten nicht diesem hohen Oxydationsgrad entspricht. Aus der obigen Definition des Oxydationsvorganges ergibt sich aber auch eine Klärung des Begriffes Wertigkeit, welche diese Schwierigkeit beseitigt. Die übliche Parallelsetzung

[5] Vgl. *F. Arndt* und *B. Eistert*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 423 (1941).

r Begriffe Wertigkeit und Oxydationsgrad ist nämlich nur dann be-
htigt, wenn es sich um Verbindung zweier *gleich*bleibender Atomarten
er Atomgruppen in verschiedenem Zahlenverhältnis handelt, also z. B.
den verschiedenen Oxyden des Stickstoffs. Wenn es sich um Ver-
ıdungen *verschiedener* Partner mit der gleichen Atomart handelt,
ässen Wertigkeit und Oxydationszustand gar nichts miteinander gemein
ben, wie das Beispiel $NH_4^{\cdot}$ und NO_3' zeigt oder SnH_4 und SnO. Nur
nn reine Ionenverbindungen betrachtet werden, muß einer steigenden
ızahl gebundener, mehr elektronegativer, wenn auch verschiedener
uivalente ein höherer Oxydationszustand entsprechen.

Beim Übergang $NH_3 \rightarrow NH_4^{\cdot}$ liegt Erhöhung der Anzahl kovalent
ɔundener, mehr elektropositiver Äquivalente vor. Bei einem solchen
rgang vermindert sich der Elektronen-Besitzanteil nicht so stark
e bei Vermehrung der negativen Äquivalente. Immerhin würde auch
r Oxydation vorliegen, wenn man nicht annehmen müßte, daß bei
höhung der Koordinationszahl von drei auf vier eine stärkere gegen-
tige Abstoßung der H-Kerne und damit eine Verstärkung des Elektronen-
sitzanteils des Stickstoffs an jedem bindenden Elektronenpaar be-
kt wird, so daß die durch Übergang des unanteiligen Elektronen-
ares in ein anteiliges bewirkte Verminderung sich ausgleicht. Es weist
o, der chemischen Erfahrung entsprechend, auch nach der neuen
finition N im NH_3 denselben Oxydationsgrad auf wie in $NH_4^{\cdot}$. Von
ydationsstufe sollte man zweckmäßig nur bei Ionenverbindungen
echen.

Durch die oben durchgeführte Entkopplung der Begriffe Wertigkeit
d Oxydationsstufe in Verbindung mit dem neuen umfassenderen
ydationsbegriff wird z. B. auch das Tautomerieverhältnis von vier-
d sechswertigem Schwefel in Schwefligsäureestern und Alkylsulfon-
ıreestern dem Verständnis näher gebracht. Insbesondere kann man
rch die Schreibweise



deutlichen, daß sich der Oxydationsgrad, nämlich der Elektronen-
sitzanteil des Schwefels, bei der Umlagerung nur wenig ändert oder
lleicht gar nicht, als Folge geringerer Elektronenbeanspruchung durch
uerstoff, wenn statt drei vier Substituenten am Schwefel sitzen, analog
n Vorgang $NH_3 \rightarrow NH_4^{\cdot}$. Dies entspricht besser dem chemischen
fühl als die Notwendigkeit, mit einer sprunghaften Änderung der
rtigkeit eine Änderung des Oxydationsgrades um zwei Stufen annehmen
müssen, die auch mit einer wesentlichen Änderung des Energieinhaltes
bunden sein müßte, welche hier nicht anzunehmen ist.

Zusammenfassung.

Da der Begriff Oxydation nach der Definition im rein chemischen Sinne nicht genügend umfassend ist und die Definition im elektrochemischen Sinne eine rein formale darstellt, wurde nach einer neuen Formulierung gesucht, die umfassend ist und den tatsächlichen physikalischen Zuständen Rechnung trägt. Man kann so Oxydation definieren als Vorgang, durch den der mittlere Elektronen-Besitzanteil eines Atoms vermindert wird.

Der allgemeine Begriff Wertigkeit wird bei konsequenter Anwendung dieser Definition auf seine ursprüngliche Bedeutung als Verhältniszahl Atomgewicht : Äquivalentgewicht zurückgeführt, weil ein Parallelismus zwischen Oxydationsgrad und Wertigkeit nicht immer besteht.

Der wesentliche Inhalt dieser Arbeit wurde im Juni 1947 im Kolloquium des Chemischen Institutes der Universität Innsbruck vorgetragen. Den Herren *F. Patat*, *R. Oppenauer* und *K. Dialer* sei auch an dieser Stelle für kritische Bemerkungen gedankt.

Zusammenhang zwischen mittlerem Endpunktsabstand und Kettenlänge bei Fadenmolekülen.[1]

Von

G. Porod.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 2 Abbildungen.

Eingelangt am 11. Sept. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

In neuerer Zeit sind zahlreiche Untersuchungen über die Gestalt on Fadenmolekülen in Lösung erschienen. Die allgemein vorherrschende einung ist die, daß gelöste Fadenmoleküle eine mehr oder minder aus-prägte innere Beweglichkeit besitzen und daher in Gestalt von losen näueln vorliegen. Für die statistische Behandlung solcher Gebilde urde wohl erstmalig von *W. Kuhn*[2] ein Näherungsverfahren entwickelt. arnach denkt man sich den Faden in sogenannte „statistische Faden-ementе" unterteilt, die so groß angenommen seien, daß ihre Richtungen ntereinander keinen Zusammenhang mehr zeigen. Dadurch wird die ufgabe auf das mathematisch einfache Irrflugproblem zurückgeführt. an sieht unmittelbar ein, daß die Länge dieses statistischen Faden-ementes (abgesehen von einer gewissen, in der Definition enthaltenen nbestimmtheit) ein Maß für die Steifheit des Fadenmoleküls darstellt. e *Kuhn*sche Methode versagt, sobald es sich um kürzere Ketten (wenige atistische Fadenelemente) handelt. Nimmt man als Modell die Vor-ellung einer Kette, in der die Kettenglieder um einen bestimmten lenzwinkel gegeneinander geneigt, aber im übrigen frei drehbar sind, gilt auch für beliebig kurze Ketten die exakte Formel von *Eyring*:[3]

$$\overline{r^2} = \frac{n(1-k^2) - 2k + 2k^{n+1}}{(1-k)^2}. \qquad (1)$$

[1] Nach einem Vortrag, gehalten anläßlich der Tagung des Vereines österreichischer Chemiker in Wien, am 29. Mai 1948.

[2] *W. Kuhn*, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934).

[3] *Eyring*, Physic. Rev. **39**, 746 (1932).

Das mittlere Quadrat der Entfernung vom Anfangs- und Endpunkt $\overline{r^2}$ der Kette hängt darnach von der Anzahl n der Kettenglieder, der Länge l des einzelnen Gliedes und dem Valenzwinkel α ab ($k = \cos \alpha$). Letztere zwei Größen sind ein Charakteristikum des Kettenbaues an sich. Da es sich um zwei Konstanten handelt, sind also chemisch verschieden aufgebaute Ketten (z. B. Polyvinyl- und Polystyrolverbindungen) nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar. Wie aber eine einfache Überlegung von *O. Kratky* zeigt, müßte eine einzige Konstante ausreichen, um die innere Beweglichkeit von Molekülfäden zu charakterisieren. Denkt man sich nämlich Fäden verschiedener innerer Beweglichkeit betrachtet, so würde eine einfache Maßstabtransformation genügen, um die Ketten auf ein und denselben Typus zurückzuführen. Mit anderen Worten: Mißt man verschiedene Fäden mit einer spezifischen Länge, innerhalb derer sie die gleiche Beweglichkeit zeigen, so muß eine universelle statistische Behandlung möglich sein. Natürlich gilt diese Überlegung nur für kontinuierlich biegsame Fäden, aber nicht für gebrochene Linienzüge, wie sie in den Molekülen tatsächlich vorliegen. Trotzdem scheint eine kontinuierliche Behandlung eine vernünftige Näherung darzustellen.

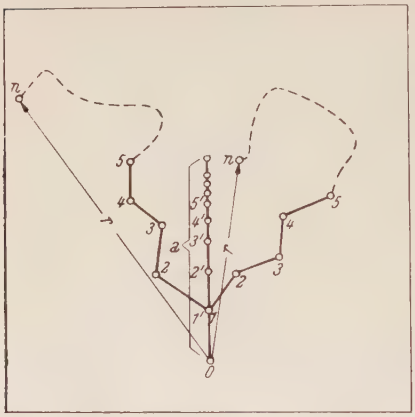


Abb. 1. Schwerpunktsdiagramm (1′ 2′ 3′ ...) einer persistenten Kette mit $k = 3/4$. (0, 1, 2, ...) mögliche Konfigurationen projiziert auf die Zeichenebene.

Zur Berechnung dieser spezifischen Einheitslänge legen wir ein einfaches Modell zugrunde. Es mögen Stäbchen aneinandergereiht werden, so daß die Richtung jedes einzelnen nur vom vorhergehenden abhängt, das heißt alle Richtungen, die mit dem vorhergehenden Stäbchen einen bestimmten Winkel χ einschließen, sollen gleich häufig sein, wobei diese Häufigkeit selbst aber für verschiedene Winkel verschieden sein soll (im Gegensatz zum Irrflugproblem, wo sie gleich ist). Eine solche Folge wollen wir als persistent bezeichnen. Betrachten wir nun die Mannigfaltigkeit aller so möglichen Konfigurationen, so finden wir, daß durch die Richtung des Anfangsgliedes der ganzen Kette eine Tendenz zum Fortschreiten in dieser Richtung aufgezwungen wird. Wir können den Sachverhalt exakt darstellen, indem wir die mittlere Lage jedes Kettenpunktes nach Realisierung aller möglichen Konfigurationen in einem „Schwerpunktsdiagramm" festhalten (Abb. 1). Wir sehen, daß die Schwerpunkte auf einer Linie, nämlich der Verlängerung des Anfangs-

ttengliedes liegen und gegen einen bestimmten Punkt konvergieren. er Abstand a, um den man im Mittel bei unendlicher Kettenlänge n Endpunkt in der Ausgangsrichtung verschoben findet, ist offenbar n Maß für die Nachwirkung oder Persistenz der Kette und möge daher s Persistenzlänge bezeichnet werden. Aus der bekannten Arbeit von *noluchovsky*[4] über die *Brown*sche Bewegung ergibt sich, daß die chwerpunktsabstände in geometrischer Progression abnehmen, wobei e Konstante k gegeben ist durch $k = \cos \varkappa$ bei veränderlichem Winkel Überstreichen bedeutet Mittelung über alle möglichen Werte). Die ersistenzlänge ergibt sich dann zu

$$a = \frac{l}{1 - k}. \tag{2}$$

ehen wir nun zu unendlich kleinen Stäbchenlängen vor, so müssen ir die Konstante k so verändern, daß die wesentliche Eigenschaft der ersistenz, nämlich die geometrische Abnahme der Projektionen $1'\,2'$, $\overline{3}'$ . . . usw. erhalten bleibt. Dies wird erreicht durch den Grenzübergang

$$n \to \infty, \quad l \to \frac{l}{n}, \quad k \to \sqrt[n]{k}\,; \quad \lim_{n \to \infty} a = \frac{l}{-\ln k}. \tag{3}$$

ür die gesamte Schwerpunktsverschiebung in der z-Richtung eines unktes der Kettenlänge s finden wir so

$$z = a\left(1 - e^{-s/a}\right); \quad \text{für } s \to \infty, \quad z \to a. \tag{4}$$

un bleibt noch die Berechnung des mittleren Abstandsquadrates durch-uführen. Sie wird erreicht durch Differenziation der einfachen Identi-t $\overline{r^2} = \overline{\mathfrak{r}^2}$

$$d(\overline{r^2}) = 2\,\overline{\mathfrak{r}\,d\mathfrak{r}} = 2\,z\,ds = 2\,a\left(1 - e^{-s/a}\right) ds,$$

$$\overline{r^2} = \int_0^s 2\,a\left(1 - e^{-s/a}\right) ds = 2\,a\left(s - a + a\,e^{-s/a}\right) = 2\,a\,(s - z). \tag{5}$$

ühren wir nun die Persistenzlänge a als Einheit ein und bezeichnen e relativen Längen mit

$$\sigma = \frac{s}{a}, \quad \varrho^2 = \frac{\overline{r^2}}{a^2}, \quad \zeta = \frac{z}{a}, \tag{6}$$

erhalten wir den Zusammenhang zwischen mittlerem Abstandsquadrat nd Kettenlänge in der universellen Form

---

[4] *M. v. Smoluchovsky*, Ann. Physik **21**, 756 (1906).

$$\varrho^2 = 2\,(\sigma - \zeta) = 2\,(\sigma - 1 + e^{-\sigma}), \tag{7}$$

die bereits bei mäßig großem σ übergeht in die Näherungsformeln

$$\text{a)}\quad \varrho^2 = 2\,(\sigma - 1), \tag{8}$$

$$\text{b)}\quad \varrho^2 = 2\,\sigma.$$

Für praktische Zwecke ist es bequemer, mit dem Verkürzungsgrad $q = \frac{\tilde{r}}{s} = \frac{\varrho}{\sigma}$ zu rechnen. Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit von q von σ und zum Vergleich die beiden Näherungskurven, die für große

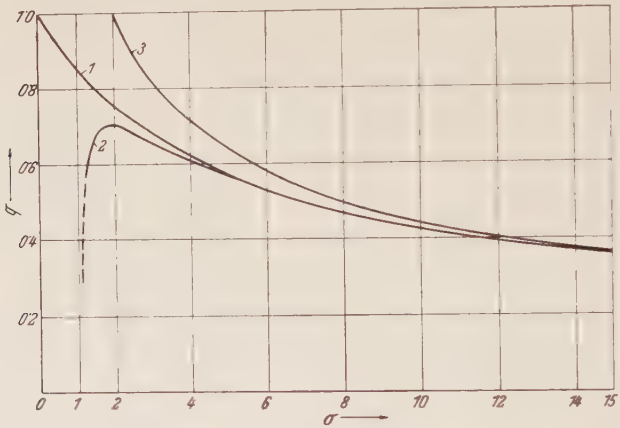


Abb. 2. q in Abhängigkeit von σ
1..... berechnet nach (7)
2..... „ „ (8a)
3..... „ „ (8b)

Kettenlänge gelten. Aus Kurve 1 kann die Persistenzlänge gewonnen werden, sobald das Verhältnis q bzw. der mittlere Endpunktsabstand $\tilde{r} = \sqrt{r^2}$ bekannt ist. Nach einem röntgenographischen Verfahren von *O. Kratky*[5] wurde der Abstand r an Dijoddekan gelöst in Dodekan zu rund 12,4 ± 0,3 Å bestimmt, woraus sich für die Paraffinkette eine Persistenzlänge von etwa 12 Kettengliedern ergibt. Bei vollkommen freier Drehbarkeit würde die Persistenzlänge nur das 1,5fache eines Kettengliedes betragen. Daraus ist zu schließen, daß die tatsächliche Verknäuelung nur recht mäßig sein kann. Allerdings sind erst weitere experimentelle Daten abzuwarten, ehe exakte Aussagen gemacht werden können. Ferner ist zu bedenken, daß die Rechnung den mittleren Ab-

[5] *O. Kratky* und *W. Worthmann*, Mh. Chem. **76**, 263 (1947). — *O. Kratky, G. Porod* und *A. Sekora*, Mh. Chem. **78**, 295 (1948).

and $\tilde{r}$ enthält, während experimentell ein durchschnittlicher Abstand r wonnen wird. Doch dürfte der Unterschied zwischen beiden noch nter der experimentellen Fehlergrenze liegen.

Gegenüber dem statistischen Fadenelement hat die Persistenzlänge en Vorteil, exakt definiert zu sein und daher eine rationelle Rechenundlage zu bieten.

Herrn Prof. *O. Kratky* bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit zu rößtem Dank verpflichtet.

Über die (+)-Dibenzolsulfonyl-weinsäure.

(Sowie Notizen, betreffend die *Beilstein*-Reaktion von Sulfonsäureverbindungen und eine neue Farbreaktion auf Weinsäure.)

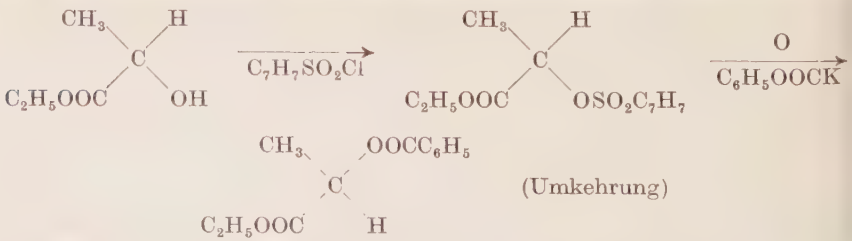
Von

H. Bretschneider.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.[1]

(Eingelangt am 18. Okt. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 21. Okt. 1948.)

Kenyon, Phillips und *Turley*[2] gelang es im Zuge ihrer Studien über die *Walden*-Inversion einen glatten Übergang von der d- in die l-Milchsäurereihe aufzufinden: d-Milchsäureäthylester wurde mit Benzolsulfochlorid und Pyridin in den d-Milchsäureäthylester-benzolsulfosäureester verwandelt, welcher mit Alkalisalzen der Essigsäure, Benzoesäure oder Phenylessigsäure, in Alkohol erhitzt, unter kompletter *Walden*scher Umkehr die entsprechenden l-Milchsäureäthylester-acetate, -benzoate bzw. -phenyl-acetate lieferte, identisch mit den aus l-Milchsäureäthylester und den entsprechenden Carbonsäurechloriden erhaltenen Esterderivaten.



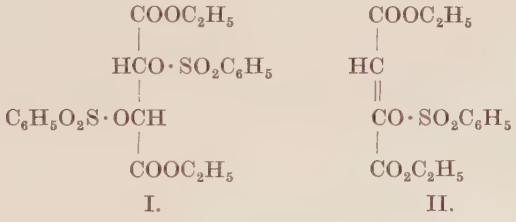
Wir hatten vor, diese Reaktionsfolge auf die d-Weinsäurereihe zu übertragen, um so eventuell die l-Weinsäure leichter zugänglich zu

[1] Diese Arbeit wurde in einem Laboratorium der wissenschaftlichen Abteilung der Firma C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim a. Rh., in den Jahren 1941 bis 1944 ausgeführt. Es sei auch an dieser Stelle der Direktion der Firma für die Genehmigung zur Veröffentlichung gedankt.

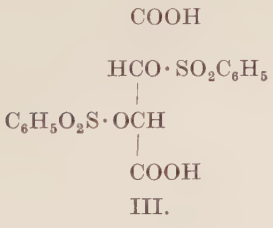
[2] J. chem. Soc. London **1927**, 399.

machen. Es gelang uns noch nicht, diesen Plan zu verwirklichen. Da uns aber aus äußeren Gründen die Fortsetzung dieser Arbeit versagt ist, seien kurz unsere Befunde über die Darstellung des (+)-Dibenzolsulfonyl-weinsäure-diäthylesters sowie der freien Dibenzolsulfonyl-weinsäure mitgeteilt.

Den Diäthylester der Dibenzolsulfonyl-weinsäure (I) erhielten wir durch Zutropfen von 2 Mol Pyridin, gelöst in Äther, zu einer ätherischen Lösung von d-Weinsäurediäthylester (1 Mol) und überschüssigem Benzolsulfochlorid bei 20° in einer Ausbeute von 53%. Die ausgezeichnet kristallisierende Verbindung läßt sich unzersetzt im Hochvakuum destillieren und zeigt ein spezifisches Drehungsvermögen von + 29°. Der Ester reagiert mit Pyridin schon bei Zimmertemperatur unter Bildung eines optisch-inaktiven, ungesättigten Öles, welchem die Formel eines Benzolsulfoxy-maleinsäurediäthylesters (II) nach der Analyse zukommen muß. Man erhält diese Verbindung als Hauptprodukt, wenn man Benzolsulfochlorid auf in überschüssigem Pyridin gelösten Weinsäurediäthylester einwirken läßt.



I. II.



III.

Während am Dibenzolsulfonyl-weinsäure-diäthylester mit Natronlauge in warmem Alkohol eine Verseifung aller vorhandenen Estergruppen eintritt, gelingt es mit starker Salzsäure, unter relativ drastischen Bedingungen allerdings, die Äthylestergruppe zu verseifen und die freie Dibenzolsulfonyl-weinsäure (III) zu erhalten. Die freie, gut kristallisierende Dibenzolsulfonyl-weinsäure zeigt einen von der Geschwindigkeit des Erhitzens stark abhängigen Zersetzungspunkt von zirka 196° und ein spezifisches Drehungsvermögen von + 27,4°. Wie der Diäthylester, ist auch die freie Säure gegen Alkalien sehr empfindlich und kann aus Alkali/Säure nicht ohne Zersetzung umgefällt werden. Aus diesem Grunde

dürfte daher auch die freie Dibenzolsulfonyl-weinsäure als Spaltsäure für basische Racemverbindungen kaum geeignet sein.

Notizen zur *Beilstein*-Reaktion von Sulfonsäureverbindungen und über eine neue Farbreaktion auf Weinsäure.

Der Dibenzolsulfonyl-weinsäure-diäthylester gibt in analysenreinem, chlorfreiem Zustand eine deutliche *Beilstein*-Reaktion. Wir überzeugten uns, daß reinste Präparate von Toluol- bzw. Benzolsulfosäure und Sulfoessigsäure auch eine *deutliche Beilstein*-Reaktion geben, ein Umstand, der zu Irrtümern führen kann und unseres Wissens noch nicht in der Literatur erwähnt wurde.

(Wir hielten eine Verunreinigung unseres Dibenzolsulfo-weinsäure-diäthylesters durch eine organische Chlorverbindung deshalb für möglich, weil *Kenyon*[2] und Mitarbeiter erwähnen, daß sich invertierter Chlorpropionsäureäthylester bilde, wenn Pyridin und Toluolsulfochlorid bei *höheren* Temperaturen auf optisch aktiven Milchsäureäthylester einwirke, oder wenn die Mischung von Pyridinhydrochlorid und gebildetem Toluolsulfoester länger als 12 Stdn. in Kontakt bliebe.)

Ferner sei noch eine empfindliche *Farbreaktion auf Weinsäure* erwähnt: Wird eine Spur der festen Säure mit 2 Tropfen Pyridin verrieben und anschließend mit 1 Tropfen Benzolsulfochlorid vermischt, so entsteht nach kurzer Zeit eine tiefviolette Färbung. Bernsteinsäure, Oxalsäure und Äpfelsäure zeigen diese Reaktion nicht.

Experimenteller Teil.

d-Weinsäure-diäthylester. Zur Darstellung dieser Verbindung verfuhren wir in geringer Abänderung in der Literatur gegebenen Vorschrift[3] wie folgt: 200 g trockene Weinsäure wurden mit 775 ccm absol. Alkohol und 27 ccm absol. alkohol. Salzsäure 7 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der Eindampfrückstand wurde mit 200 ccm trockenem Benzol aufgenommen und erneut verdampft. Man löste wiederum in 100 ccm Benzol und setzte zur Entfernung von Salzsäureresten 10 g Zinkstaub und 10 g feinstes Calciumcarbonat unter Umschütteln zu. Nach dem Verdampfen des Benzols im Filtrat wurde der halogenfreie (*Beilstein*-Probe) Eindampfrest im Vakuum von 5 mm destilliert. Man erhielt zirka 120 g Ester, bei 135 bis 138° übergehend.

(+)-*Dibenzolsulfonyl-weinsäure-diäthylester (I).* 103 g Weinsäure-diäthylester und 200 ccm Benzolsulfochlorid wurden in 200 ccm trockenem Äther gelöst. Unter ständigem Rühren und Kühlen (Innentemperatur 20 bis 25°) wurden 82 ccm Pyridin, mit Äther auf 164 ccm verdünnt, im Laufe von 3 Stunden eingetragen und 1 Stunde nachgerührt. Nach Stehen über Nacht bei Zimmertemp. wurde mit Wasser und Äther aufgenommen, durchgeschüttelt und getrennt. Die ätherische Lösung wurde zweimal mit 150 ccm 5%iger Salzsäure und darauf mit

[3] *E. Fischer* und *A. Speyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 3255 (1895).

Wasser gewaschen bis zu dessen neutralem Ablauf. Die getrocknete Ätherlösung hinterließ 333 g Eindampfrest. Dieser wurde zur Kristallisation in 100 ccm Äther und 150 ccm Petroläther (40 bis 50°) aufgenommen. Nach längerem Stehen im Kältegemisch wurde abgesaugt und mit Äther-Petroläther (1 : 1) und schließlich mit reinem Petroläther gewaschen. 121,5 g an erster Generation. Eine zweite Generation läßt sich durch Aufarbeiten der Mutterlauge erhalten: Zunächst wurden aus dieser 104 g Benzolsulfochlorid (Kp. 130 bis 135° bei 14 mm) regeneriert. Der Destillationsrückstand (60 g) wurde aus 30 ccm absol. Alkohol unter Zusatz von Äther umgelöst. Die wie oben isolierte und behandelte Kristallisation ergab 11,7 g an zweiter Generation. Die beiden vereinigten Kristallisate (133 g) wurden aus 130 ccm absol. Alkohol umgelöst und das Kristallisat mit sehr wenig eiskaltem Alkohol und Äther, schließlich Petroläther gewaschen. 130 g Dibenzolsulfoderivat (I) vom Schmp. 88 bis 90° entsprechend einer Ausbeute von 53% d. Th.

Zur Darstellung sei bemerkt, daß der verwendete Überschuß an Benzolsulfochlorid ohne wesentliche Beeinträchtigung der Ausbeute herabsetzbar sein dürfte. Verzichtet man auf die Regeneration des Benzolsulfochlorids, so kann auch der Ätherextrakt der Reaktionsprodukte direkt aus Alkohol umgelöst werden.

Zur Darstellung des Analysenproduktes wurden 1 g der Verbindung aus absol. Äther im Extraktionsapparat umgelöst, wobei sich der Schmp. der Kristalle aber nicht veränderte. Infolge der positiven *Beilstein*-Reaktion derselben wurde die Verbindung im Hochvak. destilliert; unter Abtrennung einer Spur Vorlauf destillierte die Hauptmenge ohne Zersetzung und Rückstandsbildung als wasserhelles Öl bei einer Luftbadtemp. von 190 bis 210°, welches auf Anreiben sofort kristallin erstarrte. Der Schmp. war unverändert geblieben und Chlor ließ sich trotz der noch vorhandenen *Beilstein*-Reaktion in der Elementaranalyse nicht nachweisen.

$C_{20}H_{22}O_{10}S_2$. Ber. C 49,39, H 4,56, S 13,12. Gef. C 49,50, H 4,71, S 13,26.

Zur Bestimmung der optischen Aktivität wurden 1,0584 g Substanz ad 10 ccm Chloroform gelöst. $\alpha_D^{25°} = +3{,}09° : [\alpha]_D^{25°} = +29{,}3°$.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther, sehr schwer in Petroläther. Zur Kristallisation eignet sich am besten Alkohol in etwa 1,5facher Menge.

Beilstein-Reaktion von Sulfosäureverbindungen. Reinste bzw. im Hochvakuum destillierte Präparate von Benzolsulfosäure und Toluolsulfosäure gaben eine starke *Beilstein*-Reaktion, etwas schwächer zeigte die Flammenfärbung Sulfoessigsäure.

Benzolsulfoxy-maleinsäure-diäthylester (II). a) 1,0 g Dibenzolsulfoweinsäure-diäthylester wurden in 2 ccm Pyridin kalt gelöst, über Nacht bei Zimmertemp. belassen. Die klare Lösung färbt sich rötlich. Man machte mit 10%iger Salzsäure kongosauer, nahm mit 30 ccm Äther auf und wusch diesen sauer und neutral. 0,42 g Öl, welches keine optische Aktivität mehr zeigte. Daß in diesem Öl der Benzolsulfosäureester

des Oxymaleindiäthylesters vorliege, wurde durch den folgend beschriebenen Versuch der Einwirkung von Benzolsulfosäurechlorid auf Weinsäurediäthylester in Gegenwart von *überschüssigem* Pyridin bewiesen.

b) 5,15 g Weinsäurediäthylester, gelöst in 10 ccm Pyridin, wurden auf $-5°$ abgekühlt und mit 6,55 ccm Benzolsulfochlorid (2 Mol) in Anteilen versetzt, wobei die Temp. trotz Kühlung bis auf 18° anstieg. Bei weiterem Stehen im Kältegemisch trat Kristallisation ein. Man schüttelte darauf 2 Stunden bei Zimmertemp., nahm den festen Brei mit Äther und Wasser auf und reinigte auf die Neutralfraktion. Man erhielt 7,96 g eines nicht kristallisierbaren Öles von auffallendem, an Naphthalin und Campher erinnerndem Geruch. Zur Reinigung und Gewinnung eines Analysenproduktes destillierte man im Hochvak., wobei die Verbindung bei 150° Luftbadtemp. rasch überging. 7,6 g Destillat.

In absol. Alkohol ließ sich, allerdings bei großer Einwaage, eine optisch aktive Verunreinigung an der sehr schwachen Drehung nachweisen: 2,304 g Substanz ad 10 ccm Alkohol, $\alpha_D = +0{,}096°$, $[\alpha]_D = +0{,}42°$. — Das Öl erweist sich im Vergleich mit dem Dibenzolsulfonyl-weinsäure-diäthylester als deutlich ungesättigt gegen Kaliumpermanganat in Aceton. Als α,β-ungesättigter Ester trat hingegen, wie zu erwarten, mit Tetranitromethan in Chloroform keine Farbreaktion auf.

Zur Analyse, welche gut für das Vorliegen eines Benzolsulfo-oxymaleinsäure-diäthylesters stimmende Zahlen ergab, gelangte die Mittelfraktion einer neuerlich im Hochvak. destillierten Probe.

$C_{14}H_{16}O_7S$. Ber. C 51,21, H 4,91, S 9,77. Gef. C 51,05, H 5,12, S 9,84.

Alkalische Verseifung des Dibenzolsulfonyl-weinsäure-diäthylesters. 0,24 g Ester (I) wurden mit 30 ccm 0,1 n Natronlauge versetzt und unter Zugabe von Alkohol bis zur Lösung und Durchleiten von Stickstoff auf dem Wasserbad erhitzt. Während 6 Stunden wurden allmählich zum Ersatz des verdampften Alkohols 20 ccm frischer zugegeben. Nach dem Erkalten titrierte man mit 0,1 n Salzsäure zurück und stellte einen Verbrauch von 20,7 ccm 0,1 n Natronlauge (ber. 19,7), also 4 Äquivalenten fest. Es ist also totale Verseifung aller Estergruppen eingetreten.

Versuche zur sauren Verseifung von Dibenzolsulfonyl-weinsäure-diäthylester und Darstellung von Dibenzolsulfonyl-weinsäure (III). a) Resistenz des Dibenzolsulfonyl-weinsäure-diäthylesters in sauren Medien. 2,43 g Ester wurden mit 20 ccm alkohol. Salzsäure übergossen. Nach 40stündigem Stehen bei Raumtemp. war keine Lösung eingetreten, wohl aber, nachdem 5 Min. unter Rückfluß gekocht worden war. Nach dem Abkühlen kristallisierte jedoch unverändertes Ausgangsmaterial (Mischprobe).

Der Ester wurde in konz. Schwefelsäure gelöst und die Lösung nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemp. mit Wasser vorsichtig versetzt. Es fielen 43% der angesetzten Probe in unverändertem Zustand wieder an.

Eine Probe des Esters wurde mit HCl-gesättigtem Eisessig $4^1/_2$ Stunden gekocht. Wiederum konnte aus dem Ansatz unverändertes Ausgangsmaterial isoliert werden.

b) Verseifung des Esters mit wäßriger Salzsäure zur Dibenzolsulfonyl-weinsäure. 1,22 g Ester wurden mit 10 ccm verd. Salzsäure (1 : 1) im Ölbad von 120 bis 140° 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dabei schieden sich während des Kochens Kristalle aus, die aber nach dem Schmp. nicht einheitlich waren und von 95 bis 190° schmolzen. Es wurde daher noch 9 Stunden weiter erhitzt. Man kühlte das nun einheitlich aussehende Kristallisat, wusch mit viel Eiswasser und erhielt nach dem Trocknen 920 mg Kristalle, welche in Natriumbicarbonatlösung völlig löslich waren. Zur Analyse wurden 560 mg mit 30 ccm Wasser unter Filtration umgelöst. Man erhielt 340 mg Kristalle in Form glasklarer, rechtwinklig abgeschnittener Prismen. Der im Schmelzpunktapparat nach *Kofler* bestimmte Schmp. ist sehr von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig und kann zu 193 bis 194° angegeben werden.

$C_{16}H_{14}O_{10}S_2$. Ber. C 44,65, H 3,28, S 14,90. Gef. C 43,92, H 3,53, S 14,74.

Zur Bestimmung der optischen Aktivität wurden 0,628 g der Säure ad 10 ccm mit Aceton gelöst. $\alpha_D^{18°} = +1{,}718°$, $[\alpha]_D^{18°} = +27{,}35°$.

Die Verbindung verhält sich Kaliumpermanganat gegenüber so beständig wie Traubensäure unter gleichen Bedingungen. — Sie ist leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer hingegen in Wasser.

Bei einem zweiten Versuch der Darstellung wurden aus 5,4 g Dibenzolsulfo-weinsäure-diäthylester und 13,5 HCl (1 : 1) nach 21stündigem Kochen und mehrtägigem Stehen bei 0° 3,73 g Dibenzolsulfo-weinsäure vom Schmp. 194 bis 196° *(Kofler)* entsprechend einer Ausbeute von 78% d. Th. erhalten.

Beständigkeit der Dibenzolsulfonyl-weinsäure gegen Alkali. Zum Zwecke der Umfällung wurden 430 mg Säure in 2,05 ccm 1 n Natronlauge gelöst und die alkalische Lösung sofort mit 2 ccm 1 n Salzsäure versetzt. Die alsbald entstandene Fällung wurde nach 2 Stunden isoliert und mit Methanol-Äther gewaschen. 353 mg vom Schmp. 183 bis 184° (Metallblock), während das Vorprodukt sich bei 210° zersetzte. — Läßt man einen ähnlichen Ansatz in Lauge über Nacht stehen, so können durch Säurezusatz nur 100 mg gefällt werden, die einen bedeutend tieferen Zersetzungspunkt aufweisen. Schmp. 130 bis 134° (Block). Auch die in der Mutterlauge befindlichen, mit Äther extrahierbaren Reste schmelzen schon bei 145°. Gleichwohl läßt die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial keine deutliche Depression erkennen.

Überführung ein- und zweiwertiger Phenole in acetylierte β-d-Glucoside mit β-Pentaacetyl-d-glucose und Borfluorid.

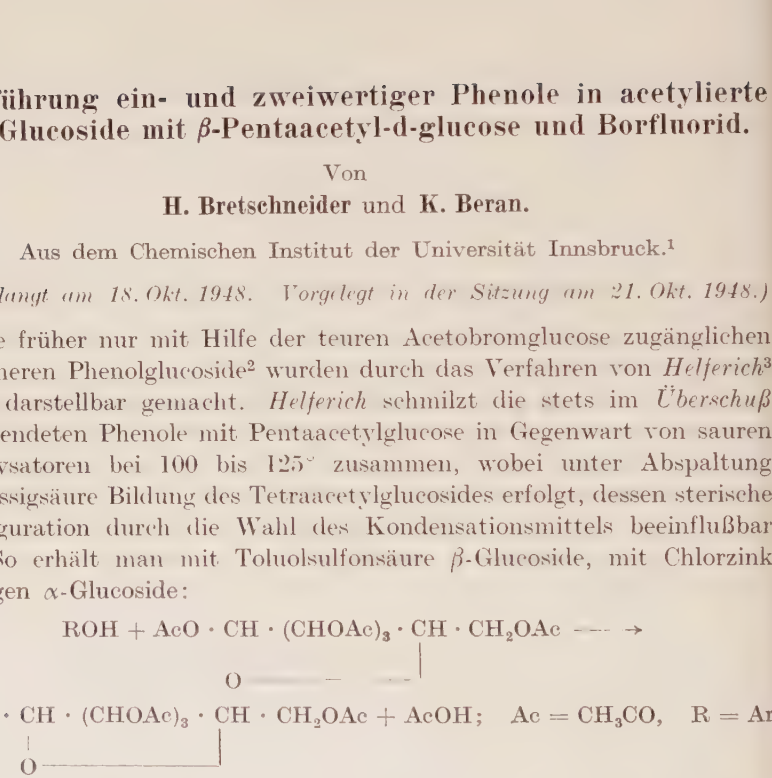
Von

H. Bretschneider und **K. Beran.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.[1]

(Eingelangt am 18. Okt. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 21. Okt. 1948.)

Die früher nur mit Hilfe der teuren Acetobromglucose zugänglichen einfacheren Phenolglucoside[2] wurden durch das Verfahren von *Helferich*[3] leicht darstellbar gemacht. *Helferich* schmilzt die stets im *Überschuß* angewendeten Phenole mit Pentaacetylglucose in Gegenwart von sauren Katalysatoren bei 100 bis 125° zusammen, wobei unter Abspaltung von Essigsäure Bildung des Tetraacetylglucosides erfolgt, dessen sterische Konfiguration durch die Wahl des Kondensationsmittels beeinflußbar ist. So erhält man mit Toluolsulfonsäure β-Glucoside, mit Chlorzink hingegen α-Glucoside:



$$ROH + AcO \cdot CH \cdot (CHOAc)_3 \cdot CH \cdot CH_2OAc \longrightarrow$$

$$R \cdot O \cdot CH \cdot (CHOAc)_3 \cdot CH \cdot CH_2OAc + AcOH; \quad Ac = CH_3CO, \quad R = Ar$$

Ziel dieser Arbeit war es, das Borfluorid auf seine Eignung als Kondensationsmittel für die unter Essigsäureabspaltung verlaufende Glucosidbildung zu untersuchen. Wir erhofften uns von Borfluorid,

[1] Diese Arbeit wurde in einem Laboratorium der wissenschaftlichen Abteilung der Firma C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim a. Rh., in den Jahren 1941 bis 1944 ausgeführt. Es sei auch an dieser Stelle der Direktion der Firma für die Genehmigung zur Veröffentlichung gedankt.

[2] *Michael*, J. Amer. chem. Soc. **1**, 306 (1879). — *E. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2897 (1901); **42**, 1465 (1909).

[3] *Helferich*, a) Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 378 (1933); b) J. prakt. Chem. **138**, 276 (1933); c) Liebigs Ann. Chem. **533**, 278 (1938); d) Thymolglucosid D. R. P. 597925, Frdl. **1934 I**, 665.

welches in Form seiner Anisollösung bequem zu handhaben und zu losieren ist, daß es eine Herabsetzung der Reaktionstemperatur auf 0° und eine Steigerung der Ausbeute gegenüber dem Toluolsulfonsäure-erfahren gestatten würde. Dies ist in der Tat der Fall. Aus dem Ansatz von β-Pentaacetylglucose, dem jeweiligen Phenol, gelöst in Benzol oder Anisol und versetzt mit Borfluorid, können nach Stehen bei Zimmer-emperatur und Entfernung der sauren Bestandteile durch Ausschütteln lie gewünschten β-Glucosidacetate durch direkte Kristallisation des Eindampfrückstandes in sehr reiner Form isoliert werden. Die Ausbeuten 58 bis 70%, bezogen auf Pentaacetylglucose) übertreffen dabei durch-vegs die nach der ursprünglichen Toluolsulfonsäuremethode gemeldeten beträchtlich; sie liegen etwa gleich hoch als die Ausbeuten nach der von *Sishido*[4] und *Hudson*[5] verbesserten Methode, bei welcher die gebildete Essigsäure durch Vakuumdestillation aus dem Ansatz entfernt wird. Eine eventuell mögliche weitere Ausbeutesteigerung bei unseren Versuchen durch Entfernung der gebildeten Essigsäure aus dem Gleichgewicht konnte nicht mehr untersucht werden. Einen Vorzug dürfte die Bor-luoridmethode besitzen, nämlich den, daß es auch bei Einsatz *molarer* Mengen des Phenols gelingt, das gesuchte Phenolglucosidacetat nach obiger einfacher Aufarbeitung zu isolieren, während nach den anderen Methoden stets ein beträchtlicher *Überschuß* des Phenols (2 bis 4 Mole pro Mol Pentaacetylglucose) auch nach unseren Erfahrungen notwendig ist (s. Versuch 1f). Dieser Umstand ist natürlich nur bei relativ teuren Phenolen von Wichtigkeit.

Nachstehend seien die an mehreren einwertigen Phenolen und an einem zweiwertigen Phenol gemachten Beobachtungen sowie die über das Isomerisierungsvermögen des Borfluorids an β-Pentaacetylglucose und β-Phenolglucosidtetraacetat zusammengefaßt.

Einwertige Phenole. Dargestellt wurden die Tetraacetyl-β-d-Glucoside des Phenols[3a, 5] (Versuche 1a bis 1e), Guajacols[3a] (Versuch 2), Thymols[3d] (Versuch 3) und α-Naphthols[3a] (Versuch 4) und ihre Konstanten in Übereinstimmung mit den genannten Literaturangaben gefunden. Die besten Ausbeuten nach oben geschildeter einfacher Aufarbeitung wurden bei Anwendung der doppelten bis vierfachen Molarmenge Phenol, bezogen auf Pentaacetylglucose, in Gegenwart von etwa 0,1 Mol Borfluorid erhalten (Versuche 1a, 2, 3, 4). Es gelang aber auch bei *gleicher* Aufarbeitung und Einsatz von nur *1 Mol* Phenol, das Glucosidacetat leicht zu isolieren, wenn entweder halbmolare bis molare Mengen Borfluorid kurze Zeit (Stunden, Versuch 1b, 1d, 1e) oder 0,1 molare Mengen längere Zeit (Tage, Versuch 1c) zur Einwirkung kamen. Nach der Toluolsulfon-

[4] *Sishido*, Chem. Abstr. **30**, 7118 (1936).
[5] *Hudson*, *Montgomery* und *Richtmyer*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 690 (1942).

säuremethode konnte bei molarem Verhältnis der beiden Reaktionspartner kein Glucosidacetat durch direkte Kristallisation isoliert, sondern nur Pentaacetylglucose regeneriert werden (Versuch 1f). An Lösungsmittel wurde Benzol, Anisol, Äther und Dioxan als geeignet befunden, die beiden letztgenannten aber nur bei Anwendung einer auf sie bezogenen molaren Borfluoridmenge. Chloroform bewährte sich nicht.

Zum Isomerisierungsvermögen des Borfluorids. Dieses wurde sowohl von Borfluorid als auch Borfluorid-Essigsäure an β-Pentaacetylglucose und β-Phenolglucosidtetraacetat geprüft. Es zeigte sich, daß beide Verbindungen von Borfluorid und etwas rascher von Borfluorid-Essigsäure verändert werden, und zwar in benzolischer Lösung bei Zimmertemperatur; dies ist nicht überraschend, vermag doch auch Chlorzink, welches gleichfalls als Kondensationsmittel benützt wird, eine Isomerisierung der α- und β-Pentaacetylglucose[6] und des Tetraacetyl-β-phenolglucosides[5] herbeizuführen. — Nach *42tägiger* Einwirkung von 0,1 Mol Borfluorid (bis zum Abklingen der ansteigenden Drehwertänderung) auf β-Pentaacetylglucose wurden 38% reines α-Isomeres isoliert, bei *41stündiger* Einwirkung von 1 Mol Borfluorid-Essigsäure hingegen 30% an dieser Verbindung (Versuche 5a und 5b). — β-Phenolglucosidtetraacetat wird, wie die ebenfalls ansteigende Drehungsänderung einer mit Borfluorid versetzten Benzollösung anzeigt, ebenso angegriffen. Bei der Aufarbeitung, welche nur die Spitzenfraktion der Kristallisation berücksichtigte, wurde aber nur Ausgangsmaterial regeneriert (Versuche 6a und 6b). Die Mutterlaugen, welche stark rechts drehten, dürften das isomere Glucosidacetat enthalten haben. — In diesem Zusammenhang ist auch noch ein Versuch zu erwähnen, bei welchem α-Pentaacetylglucose auf Phenol zur Einwirkung kam. In der Spitzenfraktion der Aufarbeitung wurde jedoch reines Phenol-β-glucosidtetraacetat aufgefunden, das seine Entstehung einer Isomerisierung der eingesetzten α-Pentaacetylglucose oder des gebildeten α-Glucosides verdanken muß (Versuch 7). — Diese Beobachtungen zeigen, daß einer Ausbeutesteigerung an β-Glucosidacetat bei unseren Versuchen sicher durch die isomerisierende Wirkung des Kondensationsmittels Grenzen gezogen sind.

Zweiwertige Phenole. Dargestellt wurden das Brenzcatechin-β-monoglucosid-tetraacetat und das Brenzcatechin-β-bis-glucosid-octoacetat. Beide Verbindungen sind in der Literatur beschrieben, und zwar wurde das Monoglucosid-tetraacetat[3b, 3c] nach der Toluolsulfosäuremethode bereitet, das Bisglucosid-octoacetat[3c] durch weiteren Umsatz der Monoglucosidverbindung mit Acetobromglucose und Lauge erhalten. — Wie am Phenol, zeigte sich auch hier, daß die Isolierung des Monoglucosid-tetraacetats am leichtesten bei Anwendung eines Überschusses der Phenol-

[6] *Königs*, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 1464 (1889).

omponente (2 Mol) gelingt. Es wurde durch direkte Kristallisation es von leichtwasserlöslichen Verbindungen befreiten Ansatzes 65% ezogen auf Pentaacetylglucose) an Mono-β-glucosid-tetraacetat erhalten, essen Identität mit dem literaturbeschriebenen Präparat aber zunächst nklar blieb; es zeigte nämlich trotz gut übereinstimmender Drehung nd richtigen Analysenwerten einen Schmelzpunkt von 73 bis 75° im Gegensatz zu der Angabe von 114 bis 116°. Durch Erhitzen über den chmelzpunkt oder Wechsel des Kristallisationsmittels konnte jedoch ie hochschmelzende Form erhalten werden (Versuch 8).

Die Isolierung des mit Hilfe der Borfluoridmethode aus 1 Mol Brenzatechin und 2 Mol Pentaacetylglucose gebildeten Brenzcatechin-bis-β-lucosid-octoacetats gelang nicht durch direkte Kristallisation, wohl ber durch Chromatographie an Aluminiumoxyd. Aus den schwächer dsorbierenden Anteilen konnte analysenreines Bis-β-glucosidacetat in iner Ausbeute von 14%, bezogen auf Brenzcatechin, isoliert werden, ährend das oben erwähnte Monoglucosidacetat in den fester haftenden nteilen enthalten war und in etwa gleicher Ausbeute anfiel (Versuch 9.)

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von *K. Beran.*)

Phenol-β-d-glucosid-tetraacetat.[3a]

Versuch 1a. 8 g β-Pentaacetylglucose (1 Mol) und 7,72 g Phenol 4 Mol), in 50 ccm Benzol gelöst, wurden mit einer Lösung von 0,1 ccm Borfluorid-Anisol (1 ccm enthält 0,32 g BF_3, 0,1 entspricht daher $^1/_{50}$ Mol BF_3) in 10 ccm Benzol versetzt und 113 Stunden bei Zimmertemp. tehen gelassen. Dann wurde viermal mit je 50 ccm n/2 NaOH, dreimal nit je 100 ccm Wasser geschüttelt und im Vak. zum Sirup verdampft. ,23 g aus 12 ccm 95%igem Alkohol kristallisiert, ergaben 6,15 g (70,5% . Th.) an Phenolglucosidtetraacetat vom Schmp. 126° und der Drehung on $[\alpha]_D^{20} = -21{,}4°$ ($E = 0{,}238$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha_D = -0{,}51°$). Die Mischprobe mit einem nach *Helferich*[3a] dargestellten Präparat bewies die Identität der Verbindung. Aus der abgedampften Mutterlauge konnten durch Kristallisation aus 2 ccm 95%igem Alkohol ,32 g noch nicht ganz reine β-Pentaacetylglucose vom Schmp. 127 is 131° und der Drehung $[\alpha]_D^{20} = +4{,}1°$ regeneriert werden.

Versuch 1b. 16 g β-Pentaacetylglucose (1 Mol) und 3,86 g Phenol (1 Mol), n 120 ccm Benzol gelöst, wurden in 9 ccm Borfluorid-Anisol (1 Mol BF_3) n 50 ccm Benzol versetzt. Es entstand ein Niederschlag, der sich nach 2stündigem Schütteln fast gelöst hatte. Darauf wurde viermal mit je 100 ccm /2 NaOH, dreimal mit je 150 ccm Wasser geschüttelt, mit Natriumsulfat etrocknet und zum Rohkristallisat (20,0 g) abgedampft. Dieses ergab aus 0 ccm Alkohol umgelöst 9,05 g Phenolglucosidtetraacetat vom Schmp. 125 is 126° und der $[\alpha]_D^{20} = -20{,}6°$ ($E = 0{,}311$ g ad 10 ccm mit Chloroform;

$\alpha_D = -0{,}64°$). Aus der Mutterlauge konnte noch 1,05 g desselben Reinheitsgrades gewonnen werden. Gesamtausbeute: 10,1 g (58% ber. auf Ansatz).

Versuch 1c. 16 g β-Pentaacetylglucose (1 Mol) und 3,86 g Phenol (1 Mol), gelöst in 120 ccm Benzol, wurden mit einer Lösung von 0,9 ccm Borfluorid-anisol (0,1 Mol BF_3) in 80 ccm Benzol versetzt. Gesamtvolumen 218 ccm. Bei diesem Versuch wurde die Essigsäureabspaltung gasvolumetrisch verfolgt, indem Proben der Lösung in einem *Zerewitinoff*-Apparat mit Natriumbicarbonatlösung geschüttelt und die abgegebene Menge CO_2 gemessen wurde. Aus dem Gasvolumen ließ sich berechnen, daß nach 46 Stunden rund 55% der vorhandenen β-Pentaacetylglucose in das Glucosid umgewandelt wurden. 107 ccm der ursprünglichen Lösung wurden nach dieser Zeit auf Phenolglucosidtetraacetat, wie üblich, aufgearbeitet und 3,55 g (42% d. Th.) vom Schmp. 122 bis 125°, $[\alpha]_D^{20} = -19{,}2°$ ($E = 0{,}172$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha_D = -0{,}33°$) erhalten. Die zum Sirup abgedampfte Mutterlauge zeigte starke Rechtsdrehung von + 39,5°.

Versuch 1d. 3,86 g Phenol (1 Mol) und 20 g β-Pentaacetylglucose (1,25 Mol) wurden in 11,3 ccm Äther suspendiert und unter ständigem Rühren und Kühlen mit Eis zu diesem Gemisch 32 ccm Borfluorid-Anisollösung entsprechend 11,1 g Borfluorid (= äquimolare Menge, bezogen auf Pentaacetylglucose- und Äthermenge) zugetropft. Das Gemisch ging in Lösung und wurde $1^1/_2$ Stunden nach dem Ansetzen in üblicher Weise aufgearbeitet. Aus dem Abdampfrückstand (19,5 g) konnten durch Kristallisation aus 40 ccm Alkohol 7,40 g (43% d. Th.) β-Phenolglucosid-tetraacetat vom Schmp. 125 bis 126° und $[\alpha]_D^{20} = -20{,}6$ ($E = 0{,}224$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha_D = -0{,}46°$) isoliert werden.

Versuch 1e. 10 g β-Pentaacetylglucose (1,25 Mol) und 1,93 g Phenol (1 Mol), in 30 ccm Anisol suspendiert, wurden unter Rührung mit einer Lösung von 2 ccm Borfluorid-Anisol (0,5 Mol Borfluorid) in 10 ccm Anisol tropfenweise versetzt. Die Suspension ging nach 3stündigem Rühren in Lösung. Darauf wurde die Lösung in üblicher Weise neutral gewaschen, getrocknet und zum Sirup abgedampft (9,51 g). Aus 20 ccm Alkohol kristallisiert wurden 2,67 g (30,7% d. Th.) Phenol-β-glucosid-tetraacetat erhalten. Schmp. 124 bis 126°. $[\alpha]_D^{20} = -21{,}4°$ $\alpha_D = -0{,}45°$) ad 10 ccm mit Chloroform, ($E = 0{,}2105$ g.

Versuch 1f (Versuch der Phenolglucosid-tetraacetat-Darstellung nach der Toluolsulfosäuremethode bei einem Molverhältnis von 1 Mol Phenol und 1,25 Mol β-Pentaacetylglucose). 1,93 g Phenol und 0,13 g p-Toluolsulfonsäure wurden auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen und dazu 10 g β-Pentaacetalglucose gegeben. Man erhitzte $1^1/_2$ Stunden die vor dem Zutritt von Feuchtigkeit bewahrte Schmelze unter häufigem Umschütteln. Darauf wurde in 60 ccm Benzol aufgenommen und, wie üblich, die Neutralteile hergestellt (7,85 g). Die durch Umkristallisation aus 20 ccm 95%igem Alkohol erhaltene Spitzenfraktion (1,60 g) stellte nach ihrem Schmp. 115 bis 121°, Mischprobe und der Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +5{,}0°$ ($E = 0{,}4384$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha_D = +0{,}22°$) unreine β-Pentaacetylglucose vor.

Guajacol-β-d-glucosid-tetraacetat.[3a]

Versuch 2. 100 g Guajacol (2 Mol) wurden in 800 ccm Benzol gelöst, 156 g β-Pentaacetylglucose (1 Mol) zugegeben und die Lösung mit

,6 ccm Borfluorid-Anisollösung versetzt (1 ccm = 0,361 g Borfluorid). ach Stehen über Nacht bei Zimmertemp. wurden durch gründliches chütteln mit Wasser, verd. NaOH und nochmals mit Wasser die Lösung er neutralen Anteile hergestellt, welche 195 g Eindampfrest zurückließ. 87 g dieses Rohproduktes ergaben nach zweimaliger Kristallisation us 95%igem und anschließend aus absol. Alkohol 88 g Guajacol-β-lucosid-tetraacetat vom Schmp. 157 bis 158° und der Drehung $\alpha]_D = -30{,}3°$ ($E = 0{,}4474$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha_D = = -1{,}35°$) in Übereinstimmung mit der Literaturangabe. Aus der ur Trockne verdampften Mutterlauge konnten durch dreimaliges Umristallisieren des Rückstandes (51 g) aus absol. Alkohol 24,4 g β-Pentacetylglucose rein regeneriert werden. Ausbeute an Glucosid auf Pentacetylglucose ber. etwa 58%.

Thymol-β-d-glucosid-tetraacetat.[3d]

Versuch 3. 193 g Thymol (2 Mol) und 250 g β-Pentaacetylglucose 1 Mol), in 1000 ccm Benzol gelöst, wurden mit einer Lösung von 13,6 ccm Borfluorid-Anisol in 200 ccm Benzol (= 0,1 Mol Borfluorid) versetzt. Nach 50stündigem Stehen wurden die Neutralteile des Ansatzes durch usschütteln mit Wasser, n/2 NaOH und wiederum mit Wasser hergestellt. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung wurde auf ein Gewicht von 534 g abgedampft. Nach Zusatz von 300 ccm Alkohol trat Kristallisation ein. Man isolierte 115,8 g vom Schmp. 115 bis 118° nd einer Drehung $[\alpha]_D^{20} = -22{,}7°$ ($E = 0{,}308$ g ad 10 ccm mit Chloroorm; $\alpha_D = -0{,}70°$) in Übereinstimmung mit der Literaturangabe. ie auf 265 g eingeengte Mutterlauge ergab aus 250 ccm Alkohol kristallisert, noch 86,3 g an etwas weniger reinem Thymolglucosidacetat (Schmp. 14 bis 117°; $[\alpha]_D^{20} = -19{,}3°$; 0,275 g ad 10 ccm mit Chloroform; = −0,53°). Die Gesamtausbeute beträgt somit 202 g entsprechend 5,6% d. Th.

α-Naphthol-β-d-glucosid-tetraacetat.[3a]

Versuch 4. 5,91 g α-Naphthol (2 Mol) und 8 g β-Pentaacetylglucose Mol), gelöst in 60 ccm Benzol, wurden mit 0,5 ccm Borfluorid-Anisol ,1 Mol Borfluorid) in 10 ccm Benzol versetzt. Nach 48stündigem Stehen urde die mit Äther verdünnte Benzollösung mit verd. NaOH und Wasser ıtsäuert. Der Eindampfrest der neutralen Anteile (9,0 g) ergab aus nem Gemisch von 30 ccm 95%igem und 50 ccm absol. Alkohol sowie 5 ccm Aceton ungelöst 5,6 g (57,6% d. Th.) an α-Naphthol-β-d-glucosidtraacetat, dessen Konstanten mit den Literaturangaben übereinstimmn. Schmp. 173 bis 175° und $[\alpha]_D^{20} = -72{,}3°$ ($E = 0{,}112$ g ad 10 ccm it Chloroform; $\alpha_D = -0{,}81°$).

Zum Isomerisierungsvermögen des Borfluorids.

Versuch 5a. Isomerisierung von β-Pentaacetylglucose zur α-Form. 10,3 g β-Pentaacetylglucose wurden in 70 ccm Benzol fast gelöst, mit einer Lösung von 0,5 ccm Borfluorid-Anisol, entsprechend 0,18 g Borfluorid, in 20 ccm Benzol versetzt und geschüttelt, bis vollkommene Lösung eingetreten war. Nach 42tägigem Stehen bei Zimmertemp., wobei der Drehwinkel sich von + 0,86° auf + 6,50° erhöhte, wurde siebenmal mit je 200 ccm Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen der Eindampfrest hergestellt (8,68 g). Nach zweimaliger Kristallisation aus absol. Alkohol resultierten 3,93 g (38,2% d. Th.) an α-Pentaacetylglucose vom Schmp. 112 bis 113° und einem $[\alpha]_D = + 100°$.

Versuch 5b. 8 g β-Pentaacetylglucose wurden in 60 ccm Anisol gelöst und mit 40 ccm einer Anisollösung, welche 1 Mol Borfluorid und 2 Mol Eisessig enthielt, versetzt. Nach 41stündigem Stehen, wobei sich der Drehwinkel von + 1,20 auf + 5,15° veränderte, wurde die Lösung entsäuert und zum Sirup verdampft (8,53 g). Aus 10 ccm Alkohol kristallisiert, resultierten 2,48 g (31% d. Th.) an α-Pentaacetylglucose vom Schmp. 111 bis 113° und einer Drehung von $[\alpha]_D^{20} = + 100°$ ($E = 0{,}170$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha = + 1{,}70°$). Die zum Sirup verdampfte Mutterlauge (4,56 g) zeigte starke Rechtsdrehung vom $[\alpha]_D^{20} = + 51{,}6°$.

Versuch 6a. Isomerisierungsversuch von Phenol-β-glucosid-tetraacetat. 10,85 g des Glucosidacetats wurden in 70 ccm Benzol gelöst und mit einer Lösung von 0,5 ccm Borfluorid-Anisol (0,1 Mol) in 20 ccm Benzol versetzt. Nach 42tägigem Stehen hatte sich der Drehwinkel von — 3,17° auf + 1,75° verändert. Durch direkte, zweimalige Kristallisation der neutralen Anteile des Ansatzes (9,88 g) aus Methanol konnte kein einheitliches Kristallisat isoliert werden.

Versuch 6b. 10,85 g Phenolglucosidtetraacetat (1 Mol), in 52 ccm Benzol gelöst, wurden mit 25 ccm Borfluorid-Anisollösung (1 Mol) und 13,8 ccm Eisessig (2 Mol) versetzt. Die Lösung wurde alsbald so dunkel, daß eine optische Verfolgung der Reaktion unmöglich war. Man unterbrach daher nach 2stündigem Stehen bei Zimmertemp. durch Ausschütteln mit Wasser und erhielt aus den Neutralteilen (10,87 g) durch Umkristallisation aus Alkohol 6,84 g noch nicht ganz reines, unverändertes Glucosidacetat vom Schmp. 125 bis 127° und einem $[\alpha]_D^{20} = — 14{,}4°$ ($E = 0{,}181$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha_D = - 0{,}26°$) zurück. Aus der Mutterlauge wurden durch erneute Kristallisation unreine, *stark rechts*drehende Kristallisate erhalten. 1,22 g, Schmp. 106 bis 107° unscharf, $[\alpha]_D^{20} = + 62{,}16°$ ($E = 0{,}185$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha_D = + 1{,}15°$).

Versuch 7. Einwirkung von Borfluorid auf α-Pentaacetylglucose und Phenol. 4 g α-Pentaacetylglucose (1 Mol) und 0,97 g Phenol (1 Mol), in 30 ccm Benzol gelöst, wurden mit einer Lösung von 2,25 ccm Borfluorid-Anisol, entsprechend 1 Mol Borfluorid, in 20 ccm Benzol versetzt. Es bildete sich ein Niederschlag, der auch nach 5stündigem Schütteln nicht in Lösung ging. Die übliche Aufarbeitung ergab 3,70 g Neutralteile, welche aus Alkohol kristallisiert, 0,34 g (8% d. Th.) Phenol-β-glucosid-tetraacetat als Spitzenfraktion lieferten. Mischprobe und Drehung ($[\alpha]_D^{20} = — 19°$; $E = 1{,}00$ g

l 10 ccm mit Chloroform; $\alpha = -0{,}19°$) bestätigten das Vorliegen einer somerisierungsreaktion.

Brenzcatechin-β-monoglucosid-tetraacetat.[3b, 3c]

Versuch 8. 14 g Brenzcatechin (2 Mol) und 25 g β-Pentaacetylglucose urden in 300 ccm Benzol gelöst und ein Gemisch von 3 ccm Borfluorid-nisol (1,08 g Borfluorid = 0,25 Mol, bezogen auf Pentaacetylglucose) nd 50 ccm Benzol zugesetzt. Nach 3stündigem Schütteln bei Zimmer-emp. war bis auf einen geringen Rückstand alles in Lösung gegangen. Darauf wurde die Lösung siebenmal mit Wasser gewaschen, mit Natrium-ulfat getrocknet und zum Sirup verdampft (23,8 g). Aus 24 ccm Methanol ristallisiert, resultierten 22,09 g vom Schmp. 64 bis 74°, welche nach weimaliger Kristallisation aus der gleichen Menge Methanol 18,2 g 65% d. Th., bezogen auf Pentaacetylglucose) an rohem Monoglucosid-etraacetat ergaben. Der Schmp. der aus Methanol kristallisierten Präparate lag auch nach 10stündigem Trocknen im Hochvak. bei 50° ei 73 bis 75° im Gegensatz zu dem in der Literatur angegebenen von 14 bis 116,5°. Die Drehung dieses Produktes stimmte jedoch mit der Literaturangabe überein ($[\alpha]_D^{20} = -14{,}6°$; $E = 0{,}3546$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha_D = -0{,}517°$). Die Analyse des Produktes vom chmp. 73 bis 75° stimmt genau auf die Formel des lösungsmittelfreien lucosids.

$C_{20}H_{24}O_{11}$ (440,39). Ber. C 54,54, H 5,49. Gef. C 54,49, H 5,53.

Wird jedoch die Substanz über ihren Schmelzpunkt erhitzt (Mikro-chmelzpunktapparat nach *Kofler*), so tritt bei 80 bis 83° wieder kristallines rstarren ein und dieses Material schmilzt dann bei 115 bis 116° in bereinstimmung mit der Literaturangabe. Den gleichen Schmp. zeigt ie wiederum erstarrte Probe. Wird das tiefschmelzende Kristallisat us Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt, so wurde sofort das hochschmelzende aterial gewonnen. Die Mischprobe mit einem nach der Literatur dar-estellten Präparat ergab keine Depression.

Brenzcatechin-bis-(β-d-glucosid-loctoacetat).[3c]

Versuch 9. 2,2 g Brenzcatechin (1 Mol) wurden in 20 ccm absol. nisol gelöst, mit 15,6 g β-Pentaacetylglucose (2 Mol) versetzt und bei)° in Lösung gebracht. Nach dem Erkalten schied sich die Pentaacetyl-ucose wieder aus. Nach Zugabe von 1,4 ccm Borfluorid-Anisollösung ntsprechend etwa 0,2 Mol, bezogen auf Pentaacetylglucose) und 1stün-gem Schütteln trat jedoch allmähliche Lösung ein. Man ließ über acht bei 20° stehen und stellte darauf den Eindampfrest her (bei 50 s 60° und 1 Torr). Nun wurde in 100 ccm aufgenommen und mit Wasser s zum lackmusneutralen Ablauf gewaschen, mit Natriumsulfat ge-

trocknet und neuerlich verdampft (15,70 g). Dieses Rohprodukt wurde in 15 ccm Benzol gelöst und an 150 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Durch Aufgabe von 380 ccm Benzol erschienen 9,7 g Material im Filtrat (Fraktion I), worauf nach Aufgabe von 150 ccm Äther eine Zwischenfraktion (0,52 g) isoliert wurde. Der Rest erschien nach Aufgabe von 300 ccm Äther mit 10% Methanolgehalt im Filtrat, 3,9 g (Fraktion II). Fraktion I ergab nach Kristallisation aus Äther-Petroläther und zweimaliger aus Methanol 1,83 g Brenzcatechin-bis-(β-d-glucosid)-octoacetat vom Schmp. 185 bis 186° und einer Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -50{,}4°$ ($E = 0{,}1530$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha_D = -0{,}77°$). In der Literatur sind die Werte für den Schmp. mit 175 bis 177° und für die Drehung mit $[\alpha]_D = -53{,}2°$ angegeben.

$C_{31}H_{42}O_{20}$ (770,68). Ber. C 52,98, H 5,49. Gef. C 53,08, H 5,49.

Fraktion II lieferte nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol 1,19 g Brenzcatechin-mono-β-d-glucosid-tetraacetat vom Schmp. 70°. Die Substanz erwies sich durch ihr Verhalten beim Schmp. und nach der Mischprobe als ident mit der im vorhergehenden Versuch beschriebenen.

Zusammenfassung.

Es wurde gefunden, daß durch Zusatz von *Borfluorid* zu benzolischen Lösungen von β-Pentaacetylglucose und ein- und zweiwertigen Phenolen eine schon bei Zimmertemperatur in guter Ausbeute vor sich gehende Bildung von Phenol-β-pentaglucosidacetaten eingeleitet wird. Im Gegensatz zu den anderen Verfahren, bei welchen stets ein *Überschuß* der Phenolkomponente verwendet werden muß, ließen sich bei Verwendung von Borfluorid auch bei Einsatz äquimolekularer Mengen der beiden Reaktionspartner in einfacher Weise die gewünschten Glucosidacetate isolieren. An einem zweiwertigen Phenol (Brenzcatechin) wurde sowohl die Einführung eines als auch zweier Zuckerreste vorgenommen. Wie bei den anderen sauren Kondensationsmitteln dürften auch bei der Borfluoridmethode die Ausbeuten am gewünschten Reaktionsprodukt durch das Isomerisierungsvermögen des Kondensationsmittels auf Pentaacetylglucose bzw. gebildetes Glucosid begrenzt sein.

Über die Bromierung von Ligninsulfosäure und ihrer Modellsubstanzen.

II. Mitteilung.

Von

K. Kratzl, Ch. Heck-Bleckmann und **K. Osterberger.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien, Organische Abteilung und Abteilung für Chemie des Holzes.[1]

(Eingelangt am 19. Mai 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1948.)

In unserer I. Mitteilung[2] über die Bromierung der Ligninsulfosäure und ihrer Modellsubstanzen haben wir das Verhalten von einigen Phenylpropanderivaten sowie der Ligninsulfosäure selbst bei der Einwirkung von Brom in siedendem Chloroform untersucht. Bei den Modellsulfosäuren wie bei der Ligninsulfosäure wurden hierbei die Sulfogruppen abgespalten; bei gewissen Modellsubstanzen konnten sowohl im Kern als auch in der Seitenkette bromierte Phenylpropankörper isoliert und identifiziert werden.

Ligninsulfosaures Natrium ergab bei der Bromierung größere Mengen Bromoform, während der noch schwefelhaltige Anteil des Reaktionsproduktes sich zu bromierten Vanillinen abbauen ließ.

Von besonderem Interesse erschien uns die Anwesenheit relativ großer Mengen von *Bromoform* im neutralen Bromierungsprodukt. Unsere nächsten Untersuchungen galten daher der Frage, ob auch bei der Bromierung der bisher untersuchten Modellsubstanzen bei entsprechender Aufarbeitung Bromoform festzustellen sein würde; weiters sollte versucht werden, die Herkunft dieses Stoffes zu klären bzw. auf den Mechanismus seiner Bildung näher einzugehen.

Das Auftreten von Bromoform oder Jodoform bei der Einwirkung des Halogens in *wäßrig-alkalischer Lösung* auf zahlreiche organische

---

[1] Diese Arbeit wurde mit Mitteln der Österr. Gesellschaft für Holzforschung durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

[2] *K. Kratzl* und *Ch. Bleckmann*, Mh. Chem. **76**, 185 (1946).

Verbindungen ist seit langem bekannt. Auch viele Naturstoffe, wie Eiweißkörper, Cellulose, Zucker und Lignin,[3] geben diese Reaktion. Bei Verwendung von Bromlauge bildet sich in manchen Fällen auch Tetrabromkohlenstoff, wobei nach *Wallach*[4] mit starken Alkalien die Entstehung von Bromoform, mit schwachen die von Tetrabromkohlenstoff bevorzugt erscheint. *R. C. Fuson* und Mitarbeiter,[5] die sich systematisch mit dem Reaktionsmechanismus der „Haloformreaktion" bei Ketonen der Type R—CO—CH_3 beschäftigten, konnten nachweisen, daß erst alle drei H-Atome der Methylgruppe durch Brom ersetzt werden, ehe die Spaltung durch OH'-Ionen in üblicher Weise zu Bromoform und Säure erfolgt.

Durch Alkalien *allein* können, wie sich aus den bisherigen Erfahrungen ergibt, nur solche Körper in Bromoform übergeführt werden, die bereits drei Halogenatome an einem Kohlenstoffatom enthalten; so bildet sich bekanntlich Bromoform aus Bromal oder aus Tribromessigsäure.

Versuche an Modellsubstanzen.

Die folgenden Gruppen von Phenylpropanderivaten wurden untersucht: *Propioguajacon-λ-sulfosaures Natrium* (Vers. 1), *λ-Brompropioguajacon* (Vers. 2), *Propioguajacon* (Vers. 3), *5-Brom-λ,λ'-dibrompropioguajacon* (Vers. 4), *phenylpropan-λ-sulfosaures Natrium* (Vers. 5), *zimtaldehydhydrosulfosaures Barium* (Vers. 6), *Zimtaldehyd* (Vers. 7), *λ-Bromzimtaldehyd* (Vers. 8).

Die rohen Bromierungsprodukte wurden nach Ausschütteln mit Bicarbonat (zur Abtrennung etwaiger durch Oxydation entstandener Säuren) entweder direkt auf Vorstufen von Bromoform untersucht oder der Einwirkung von 5%iger Kalilauge unterworfen, wobei ein alkalilöslicher (eventuell phenolischer) und ein restlicher neutraler Teil resultierten; letzterer wurde auf Bromoform aufgearbeitet. (Über den Nachweis geringer Mengen von Bromoform s. experimenteller Teil.)

Die Versuche beweisen zunächst, daß das Auftreten von Bromoform auf die Anwesenheit von *Tribromacetaldehyd* im Rohbromid zurückzuführen ist. Neben Bromal fand sich in wechselnden, stets überwiegenden Mengen *Dibromacetaldehyd*, der aber durch die Einwirkung von Alkalien fast vollständig zerstört wird. Der Überblick über die Ergebnisse wurde zunächst dadurch erschwert, daß nicht nur die Ausbeuten an chloroformlöslichem Rohprodukt, sondern auch die Art und Mengenverhältnisse

[3] *E. E. Harris, E. C. Sherrard* und *R. L. Mitchell*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 889 (1934). — *A. W. Walde* und *R. M. Hixon*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2656 (1934).

[4] *O. Wallach*, Liebigs Ann. Chem. **275**, 147 (1893).

[5] *R. C. Fuson* und *J. T. Walker*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3270 (1930). — S. auch *R. C. Fuson* und *B. A. Bull*, Chem. Reviews **15**, 275 (1934).

r Endprodukte in überraschend hohem Maße von relativ gering-gigen Variierungen der Bromierungsbedingungen abhängen, wie Dauer r Bromeinwirkung, Art der Erhitzung, eventueller Trocknungsgrad s Ausgangsmaterials. Neben Eintritt von Brom unter Erhaltung des sprünglichen Moleküls erfolgte bei allen untersuchten Phenylpropan-rivaten mit einem Sauerstoff in der Seitenkette und bei der Lignin-lfosäure Abspaltung von bromierten Acetaldehyden. Jedoch lassen ch trotz der schlechten Reproduzierbarkeit ausgeprägte Unterschiede i den verschiedenen Modellsubstanzen feststellen:

Bei Bromierung von *propioguajacon-α-sulfosaurem Natrium* ent-and, wie in der I. Mitteilung beschrieben, bei rascherem Reaktions-blauf bis zu 63% *5-Brom-α,α′-dibrompropioguajacon* (Schmp. 114°), i langsamerer Bromierung in geringerer Menge ein *Tetrabrompropio-ajacon* (Schmp. 108°) neben Spuren Bromoform und einer höher-edenden carbonylhaltigen aliphatischen Fraktion (Vers. 1). *Propio-ajacon* wurde bei langer Bromeinwirkung größtenteils in das Tribromid ergeführt, daneben entstand etwas Dibromacetaldehyd (Vers. 3). ei Bromierung von reinem Propioguajacontribromid (Schmp. 114°) urde neben unverändertem Ausgangsprodukt ebenfalls etwas Dibrom-etaldehyd nachgewiesen (Vers. 4). In keinem Fall bildeten sich Säuren.

Phenylpropan-α-sulfosaures Natrium ergab bei langsamster Bromie-ng nur 1 Mol-% einer dibromacetaldehydhaltigen Fraktion; größere engen unveränderter Sulfosäure konnten zurückgewonnen werden ers. 5).

Zimtaldehydhydrosulfosaures Barium gab schon bei kürzerer Brom-nwirkung zirka 6% Bromoform, bei längerdauernder *Bromal* und *ibromacetaldehyd* sowie höhersiedende, noch nicht identifizierte ali-atische Aldehydfraktionen (Vers. 6). Die Umrechnung der Ausbeuten bromierten Acetaldehyden auf Acetaldehyd ergibt für diesen Versuch ne mindestens 22%ige Abspaltung der Seitenkette. Aus dem bicarbonat-slichen Anteil ließen sich *Zimtsäuredibromid* und *Benzoesäure* in geringen engen isolieren, ferner dürfte etwas Tribromessigsäure vorhanden sein, bei Wasserdampfdestillation der Säuren Bromoform überging, das ch beim Erhitzen von Tribromessigsäure mit Wasser bildet. Das aro-atische Spaltstück (Benzoesäure bzw. Benzotribromid, eventuell Benzal-omid) konnte in den den Acetaldehydmengen entsprechenden Aus-uten aus den sauren und neutralen Anteilen nicht isoliert werden, ch zeigt der Kaliumpermanganatabbau des Rohbromids zu Benzoe-ure, daß der Kern von Brom nicht angegriffen wird. Die Anwesenheit n *Benzotribromid* im Rohbromid erscheint sehr wahrscheinlich, da e bei 112° (1 mm) übergehende, zum Teil kristallisierende Fraktion im Kochen mit Lauge Benzoesäure lieferte.

Von Interesse ist ferner, daß aus dem chloroformunlöslichen Anteil

Tabelle 1.

Substanz	Menge in g	Mole Br_2 je Kern	Chloroform-Lösliches: nach Bikarbonatbehandlung: Neutralteil (N_1): % $CHBr_2CHO$	% CBr_3CHO	höhersiedende Frakt. in g	Sonstiges	Bikarbonatauszug	nach Alkalibehandlung: Neutralteil (N_2)	Alkalilösliches
1. Propioguajacon-α-sulfosaures Na.	10	10,5	—	—	—	—	0	Spuren $CHBr_3$, 1 g höhersiedende Fraktion	Tetrabromid Fp. 108°
2. α-Brompropioguajacon	14	5	—	—	—	—	0	1 g höhersiedende Fraktion	Tribromid[7]
3. Propioguajacon .	10	7	zirka 2	0	0	Tribromid[7]	0	—	—
4. 5-Brom-α,α′-dibrompropioguajacon	17	7,5	5	0	0	Tribromid[7]	0	—	—
5. Phenylpropan-α-sulfosaures Na ..	10	5	zirka 1	0	0	—	Phenylpropan-α-sulfosäure	—	—
6. Zimtaldehydhydrosulfosaures Ba	40[9]	6,5	14	8	1,3	Benzotribromid?[8]	Zimtsäuredibromid, Benzoesäure	—	—
	40	6,5	—	—	—	—	—	3,1 g $CHBr_3$ 1,5 g höhersied.	0

							säure, Benzoesäure		
	12	5	42	15	0	α-Bromzimtaldehyd	Zimtsäuredibromid	—	—
8. α-Bromzimtaldehyd	13	5	41	18	0	α-Bromzimtaldehyd	—		—
9. Ligninsulfosaures Na ... a)	80	6,7	16	zirka 3	2,3	—	Dibromacetaldehyd	—	—
b)	80	9	52	7	5,6	tiefsiedende Fraktion 9 g	Dibromacetaldehyd	4,3 g $CHBr_3$ 6,7 g höhersiedende Fraktion	—
c)	80	9	26	8	—	tiefsiedende Fraktion	Dibromacetaldehyd	—	—
	—	—	38[10]	32[10]	16[10]	—	bromierte Essigsäuren?	—	—

[6] Molprozente; siehe experimenteller Teil.
[7] Tribromid = 5-Brom-α,α′-dibrompropioguajacon.
[8] Benzotribromid → Benzoesäure.
[9] Im Chloroformunlöslichen: α-bromzimtaldehydhydrosulfosaures Ba → α-Bromzimtaldehyd.
[10] Bei Destillation des Rohproduktes.

durch Extraktion mit heißem Wasser das Bariumsalz der *α-Bromzimtaldehydhydrosulfosäure* isoliert werden konnte, welches beim Ansäuern mit Schwefelsäure unter Abspaltung von $Ba(HSO_3)_2$ in *α-Bromzimtaldehyd* überging.

Zimtaldehyd gab bei kürzerer Bromierungsdauer bei der alkalischen Aufarbeitung kein Bromoform, reagierte unter diesen Bedingungen also anders wie die Sulfosäure (Vers. 7); im kristallisierten Säureanteil fand sich als Hauptmenge *α-Bromzimtsäure* neben wenig Benzoesäure; der Neutralteil bestand wahrscheinlich zum größten Teil aus α-Bromzimtaldehyd, der nach längerem Stehen durch Autoxydation in *α-Bromzimtsäure* überging. Bei langsamer Bromierung hingegen konnten *Dibromacetaldehyd* und *Bromal* in Mengen erhalten werden, die 57% des möglichen Acetaldehyds entsprechen, daneben *α-Bromzimtaldehyd*. Wurde α-Bromzimtaldehyd einer neunstündigen Bromierung unterworfen, so wurden ebenfalls 59% der Seitenkette in bromierte Acetaldehyde umgewandelt (Vers. 8). Aus diesem Versuch ist der Einfluß der Bromierungsdauer auf die Vollständigkeit der Spaltungsreaktion besonders deutlich zu ersehen.

Ligninsulfosaures Natrium. Vers. 9a wurde mit Bromunterschuß durchgeführt, Vers. 9b und 9c sehr langsam mit dem üblichen großen Überschuß. Als Hauptprodukt wurde in allen Fällen *Dibromacetaldehyd* erhalten. Bei Vers. 9a, der auch weniger Rohprodukt ergab, kann sich Tribromacetaldehyd nur in geringen Mengen gebildet haben, während er bei den anderen Versuchen in größerer Menge entstand. Weiters wurde in allen Fällen eine bei 94° (12 mm) siedende Fraktion erhalten; Analyse und Verhalten der unbeständigen Substanz deuten auf die Anwesenheit einer aliphatischen Carbonylverbindung mit 5 bis 6 C-Atomen hin. In den Vers. 9b und 9c konnten außerdem noch tiefersiedende Anteile (65 bis 75°) isoliert werden, die weder Halogen noch CO-Gruppen enthalten. Bei Behandlung des säurefreien Rohbromids mit Alkali wird das vorhandene Bromal in die entsprechende Menge Bromoform umgewandelt, die hochsiedende Fraktion nicht angegriffen.

Die Ausbeuten an bicarbonatlöslichen Anteilen wechselten stark (10,8 g, 4 g, 37 g). Vers. 9c ergab bei der Destillation eine größere Menge teilweise kristallisierter Säuren. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Gemisch bromierter Essigsäuren, denn es konnte die Anwesenheit von *Dibromacetaldehyd*, der ja gut wasserlöslich ist, in der wäßrigen bicarbonathaltigen Lösung nachgewiesen werden. Es dürfte daher zumindest ein Teil der „sauren" Bestandteile stets ebenfalls aus Dibromacetaldehyd bestehen. Die Behandlung dieses Anteils mit Äthanol-Bromwasserstoff führte zu einer Fraktion, deren Analysenwerte das Vorliegen von *Dibromacetaldehyddiäthylacetal* sehr wahrscheinlich macht, wie es unter den Bedingungen der Veresterung aus dem freien Aldehyd gebildet werden

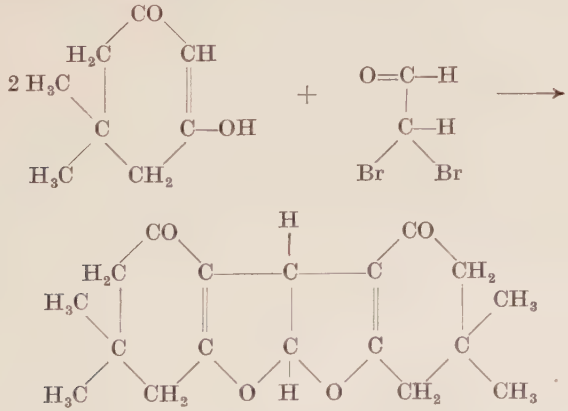
nnte. Die Untersuchung dieser sowie der höhersiedenden neutralen Frakon ist noch im Gange und soll Gegenstand einer späteren Mitteilung sein.

Auffallend gering ist der alkalilösliche (phenolische) Teil, der neben efsiedenden Anteilen nur Spuren fester Substanz enthält.

Auch die *Chlorierung* von ligninsulfosaurem Natrium führte bei estillation des Rohprodukts zu Fraktionen, in denen *Dichloracetaldehyd*, doch kein Chloral nachgewiesen werden konnte. In diesem Zusammenang sei erwähnt, daß es in neuester Zeit *K. Schwabe* gelungen ist, „durch ektrolytische Chlorierung von Sulfitablauge Di- und Trichloracetaldehyd us der Ligninsulfosäure in erheblichem Umfange zu erhalten".[11]

Die Identifizierung der bromierten Aldehyde bereitete anfangs unerartete Schwierigkeiten. Die üblichen Reagenzien, wie p-Nitrophenylydrazin, 2,4-Dinitrophenylhydrazin, Semicarbazid usw., geben wohl ällungen, die aber infolge ihrer hohen Schmelzpunkte (über 300°) und ußerst ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse zur Charakterisierung uneeignet sind. Die höhersiedenden, durchwegs unbeständigen, bromierten arbonylverbindungen reagieren mit Hydroxylamin überhaupt nicht. uch der in der Literatur angegebene Übergang von Dibromacetaldehyd das Glyoxaldioxim[12] gelingt nur in sehr unbefriedigenden Ausbeuten.

Hingegen ließ sich der *Dibromacetaldehyd* und auch der Dichloracetdehyd durch sein bei 232 bis 234° schmelzendes *Dimedonderivat* gut harakterisieren. Die Analyse ergab, daß bei dieser Reaktion alles Halogen s Halogenwasserstoff abgespalten wird, wie es in ähnlicher Weise *orländer*[13] für Monochloracetaldehyd angibt. In Analogie zu den Vorellungen dieses Autors kann die Bildung und Konstitution unseres erivats wie folgt angenommen werden:



[11] Privatmitteilung.

[12] *N. Wittorf*, J. russ. physik.-chem. Ges. **32**, 88 (1900); Chem. Zbl. 900 II, 29.

[13] *D. Vorländer*, Z. analyt. Chem. **77**, 241 (1929).

Bromal gibt unter den gleichen Bedingungen keine Fällung mit Dimedon, so daß auf diese Weise leicht kleinere Mengen Dibromacetaldehyd neben Tribromacetaldehyd nachgewiesen werden können.

Auch das bei Einwirkung von feuchter Luft entstehende kristallisierte *Hydrat* des Dibromacetaldehyds kann zu dessen Charakterisierung herangezogen werden, die Substanz besitzt jedoch keinen scharfen Schmp., da sie beim Trocknen leicht Spuren von Wasser verliert.

Der Versuch, *Bromal* durch Kondensation mit Brombenzol in ein dem (aus Chloral und Chlorbenzol hergestellten) DDT analoges Produkt überzuführen, gelang nicht, da die entsprechende Bromverbindung unbeständig ist.[14] Dagegen führte die Umsetzung der entsprechenden Fraktionen mit Toluol zu dem von *Brand*[15] beschriebenen Kondensationsprodukt, welches sich mit dem aus synthetischem Bromal hergestellten identisch erwies.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Auf Grund der Sulfitierungsreaktion von Modellsubstanzen[16] und der charakteristischen Spaltbarkeit der Ligninsulfosäure durch Alkali[17] hatte der eine von uns[18] unter den bisher namentlich von *K. Freudenberg*[19] aufgestellten Formulierungen für Lignin eine gewisse Auswahl treffen können. Modellsubstanzen, die ein —C=C—C=O-konjugiertes System, sei es als solches, sei es abgedeckt („maskiert") besitzen, sind sowohl der Sulfitierung als auch der Spaltung mit Alkali besonders leicht zugänglich (reversibel spaltbarer Aldoltyp). Deshalb wurde auch das Vorkommen der „Coniferylaldehydhydrosulfosäure" im hydrolysierbaren Anteil der Ligninsulfosäure angenommen (s. Formeln I und Ia, S. 279).

Diese Vermutung, die schon früher von *P. Klason*[20] und *E. Hägglund*[21] ausgesprochen wurde, konnte in neuester Zeit durch die Isolierung von *Acetaldehyd und Vanillin* nebeneinander durch alkalische Spaltung der Ligninsulfosäure bekräftigt werden,[22] so daß für einen

[14] *St. J. Cristol* und *H. L. Haller*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 140 (1946).

[15] *K. Brand* und *G. Wendel*, J. prakt. Chem. **115**, 347 (1927).

[16] *K. Kratzl* und *H. Däubner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 516 (1944). — *K. Kratzl, H. Däubner* und *U. Siegens*, Mh. Chem. **77**, 146 (1947).

[17] *K. Kratzl*, Exper. **2**, 496 (1946).

[18] *K. Kratzl*, Mh. Chem. **78**, 392 (1948). — *K. Kratzl* und *I. Khautz*, Mh. Chem. **78**, 406 (1948).

[19] *K. Freudenberg, M. Meister* und *E. Flickinger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 500 (1937).

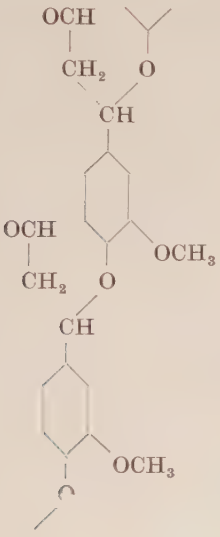
[20] *P. Klason*, Tekn. Tidskr. Avd. Kemi **23**, 53 (1893). — *P. Klason*. Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 706, 1862, 1864 (1920).

[21] *E. Hägglund*, Cellulosechemie **6**, 29 (1925); Holzchemie, 2. Aufl., S. 156. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft. 1939.

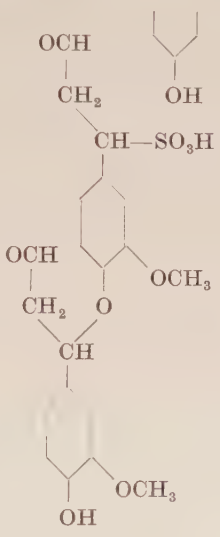
[22] *K. Kratzl*, Mh. Chem. **78**, 173 (1948). — *K. Kratzl*, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 143 (1948).

il der Ligninsulfosäure das Vorliegen obiger Gruppierungen als be-esen angesehen werden kann.

Einen weiteren Beweis für das Vorkommen einer Coniferylaldehyd-uppierung sehen wir in der Farbreaktion des Holzes.[23]



I.



Ia.

[23] Während der Drucklegung der Arbeit hatten *E. Adler* und Mitarbeiter [*E. Adler, K. J. Björkquist* und *S. Häggroth*, Act. Chem. Scand. **2**, 93 (1948)] rei Kurzmitteilungen veröffentlicht, in welchen sie für einen Teil des gnins in situ den Coniferylaldehyd als Träger der Farbreaktion nach-isen. Wir haben gleichzeitig mit den Arbeiten über Bromierung und ydrolyse von Ligninsulfosäure dieselbe Farbreaktion studiert. Durch rgleich der Absorptionsspektren mehrerer Farbreaktionen mit verschie-nen Modellsubstanzen fanden wir, daß *nur* Coniferyl- und Methylconiferyl-dehyd auch in extremer Verdünnung (10^{-6}-molar) die intensive Violett-rbung mit Phloroglucin-Salzsäure (*Wiesner*sche Reaktion) oder die Ziegel-färbung mit p-Aminophenylglycincarbonsäure und auch andere Farb-aktionen geben [*G. Moerke*, J. org. Chemistry **10**, 44 (1945)]. Damit werden dere, bisher in Erwägung gezogene Strukturen, wie Vanillin, Zimtaldehyd er gar Chinon usw., eindeutig ausgeschlossen und die Angaben *E. Adlers* llauf bestätigt.

Da auch Methylconiferylaldehyd die *Wiesner*sche Reaktion gibt, können r, ohne daß die Farbreaktion ausbleibt, im Lignin eine Verknüpfung in rastellung annehmen. Der Coniferylaldehyd kann im Holz durch Um-zung mit Sulfit oder Hydroxylamin so abgedeckt werden, daß die Farb-aktionen ausbleiben. Nach Behandlung mit Alkali oder Säure wird diese deckung aufgehoben und die Farbreaktionen treten wieder auf.

Die Möglichkeit, durch Sulfitierung weitere Coniferylaldehydgruppierungen s den maskierten Phenylpropanseitenketten zu bilden, scheint im Lignin rh anden zu sein, denn wir fanden bei der alkalischen Hydrolyse der Lignin-

Während durch die alkalische Hydrolyse nur die aldolartig aufgebauten Anteile der Seitenkette erfaßt werden, zeigen die Ergebnisse der *Bromierung*, daß hier keine eindeutige Differenzierung in der Reaktionsweise der verschiedenen diskutierten Seitenkettenkonfigurationen möglich ist. Alle von *Freudenberg* formulierten Bautypen des Phenylpropangrundkörpers könnten zu bromierten Acetaldehyden abgebaut werden und man kann das Auftreten dieser Stoffe nicht als einen direkten Nachweis des —C=C—C=O-konjugierten Systems auffassen. Immerhin erscheint es bemerkenswert, daß die Abspaltung des Dibromacetaldehyds aus der Ligninsulfosäure schon bei geringeren Brommengen leicht vor sich geht und auch die vom Zimtaldehyd abgeleiteten Modellsubstanzen der Aufspaltung leichter zugänglich sind als die anderen untersuchten Stoffe.

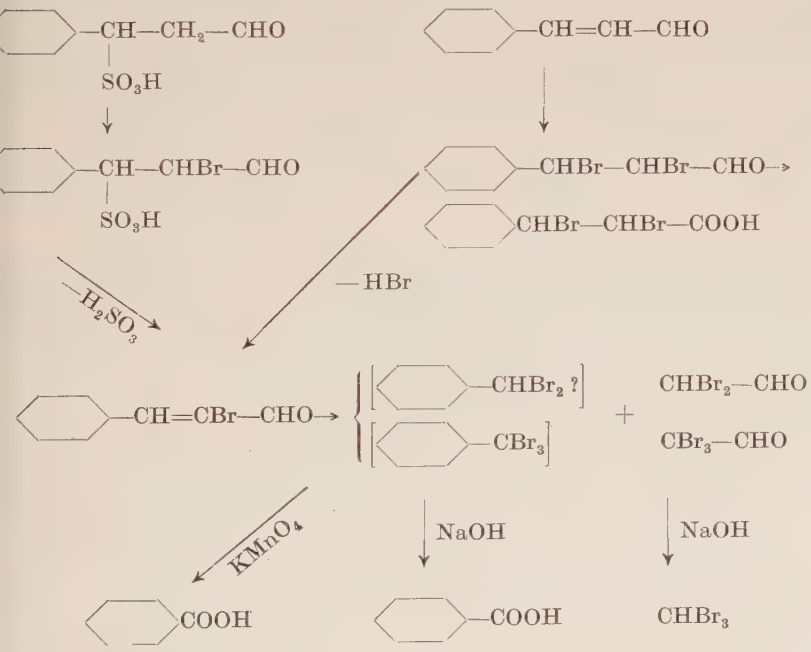
Um auch nur angenähert abschätzen zu können, wie weit die Spaltungsreaktion bei der Ligninsulfosäure quantitativ verläuft, legten wir der Berechnung der Aldehydausbeuten ein Grundgerüst der skizzierten Art (Ia bei beliebiger Stellung der CO-Gruppe) zugrunde. So ergibt sich, da erfahrungsgemäß im Durchschnitt auf zwei Phenylpropanbausteine ein Atom Schwefel entfällt, ein bimolekularer Grundkörper $C_{20}H_{21}O_6SO_3H$. Das von uns verwendete, chinolingefällte, ligninsulfosaure Natrium enthält, wie aus Aschebestimmungen hervorgeht, zirka 15% anorganische Substanz, so daß man bei der eingesetzten Menge von 80 g mit 68 g Natriumligninsulfonat rechnen kann. Diese entsprechen 13 g Acetaldehyd, wenn man annimmt, daß bromierte Acetaldehyde nur aus den beiden Seitenketten gebildet werden können. In dem einen mit Bromüberschuß durchgeführten Versuch entsprach die aus Dibromacetaldehyd und Tribromacetaldehyd bestehende Fraktion 7,7 g Acetaldehyd, das sind 59% der möglichen Aldehydmenge. Rechnet man die im bicarbonatlöslichen Anteil schätzungsweise vorliegende Menge an Dibromacetaldehyd mit ein, ergeben sich zirka 69%. Unter Berücksichtigung der bei der Aufarbeitung entstehenden Verluste und der noch nicht identifizierten, zweifellos aliphatischen Fraktionen läßt sich sagen, daß die Abspaltung der Seitenketten nahezu quantitativ verlaufen sein muß und der chloroformlösliche Anteil zum überwiegenden Teil aus diesen Spaltprodukten besteht. Die aromatischen Reste des Phenylpropangerüsts

sulfosäure wesentlich mehr Vanillin und Acetaldehyd, als *E. Adler* [*E. Adler* und *L. Ellmer*, Acta Chem. Scand. **2**, 839 (1948)] durch die quantitative Auswertung der Farbreaktion nachweisen konnte. Die langsame Bildung von Vanillin und Acetaldehyd deutet jedoch darauf hin, daß neben einfachen Coniferylaldehyd-hydrosulfosäuregruppierungen auch noch andere, polymere, vielleicht auch andersartig kondensierte Anteile in größeren Mengen vorhanden sind. Im Augenblick der Spaltung müßten aber auch diese, wenn sie Vanillin und Acetaldehyd geben, die Aldolstruktur durchlaufen.

üssen sich im chloroformunlöslichen Bromierungsprodukt befinden, ie dessen Abbau zu bromierten Vanillinen beweist. Bei Bromunterschuß erlief die Reaktion weit weniger vollständig, der gebildete Dibromcetaldehyd entsprach nur einer Menge von 2 bis 3 g Acetaldehyd (13 is 19 Mol-%).

Über den *Mechanismus* der Spaltung der Seitenketten durch Brom ßt sich aus den bisherigen Ergebnissen sagen, daß bei den freien arbonylverbindungen als erste Stufe Substitution von Brom (beim imtaldehyd Addition und nachfolgende Abspaltung von HBr) statt-ndet, wie die Bildung von α-Bromzimtaldehyd und -säure, Zimtäuredibromid sowie die Entstehung der bromierten Propioguajacone eweist. Auch bei Anwesenheit der Sulfogruppe kann in α-Stellung rom eintreten (Isolierung des α-bromzimtaldehydhydrosulfosauren ariums), doch käme hier als Hauptreaktion auch primäre Abspaltung on schwefeliger Säure und Bromierung des intermediär frei werdenden ldehyds in Frage.

Für die Reaktion des Zimtaldehyds bzw. seiner Sulfosäure läßt sich emnach folgendes Schema annehmen:



Im Gegensatz zu den Befunden von *Fuson*, der stets Ersatz aller rei Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Brom *vor* der Spaltung ststellte (bei einzelnen mehrfach substituierten aromatischen Methyl-

ketonen konnte er diese Tribromide in kristallisierter Form fassen), erfolgte die Abspaltung der C_2-Kette bei unseren Bedingungen bereits nach Eintritt von *zwei* Bromatomen, wie die Bildung von Dibromacetaldehyd in überwiegenden Mengen beweist. Für die, wenn auch wesentlich geringere Bildung der bromierten Acetaldehyde aus Propioguajacon, das die Gruppierung —CO—CH_2—CH_3 aufweist, fehlt bisher noch eine Erklärung.

Experimenteller Teil.

Die Bromierungen wurden so durchgeführt, daß zu der Lösung oder Suspension der Substanz in Chloroform (auf 10 g zirka 100 bis 150 ccm $CHCl_3$) 5 bis 10 Mole Brom (mit etwas Chloroform verdünnt) in der Siedehitze unter Feuchtigkeitsausschluß und sehr guter Rührung zugetropft wurden. Die Dauer der Einwirkung betrug 6 bis 18 Stunden. Die Reinigung des käuflichen Chloroforms erfolgte nach *K. Bernhauer*,[24] auf Alkoholfreiheit wurde nach *A. Rusconi*[25] geprüft (Blindversuch mit 250 ccm ungereinigtem Chloroform ergab zirka 2,5 g Tribromacetaldehyd). Das nach ev. Filtrieren, Verdampfen des Lösungsmittels (zuletzt im Vak.) resultierende Rohbromid wurde in Äther aufgenommen und durch Ausschütteln mit Bicarbonat von sauren Bestandteilen getrennt. Die Säuren wurden aus der angesäuerten wäßrigen Lösung durch Extrahieren mit Äther gewonnen. Der verbleibende neutrale Anteil (N_1) wurde entweder als solcher der fraktionierten Destillation unterworfen oder in Ätherlösung mit 5%iger Kalilauge ausgeschüttelt. Es resultierten nach Ansäuern der alkalischen Lösung ein phenolischer (bzw. saurer) Anteil und aus der restlichen Ätherlösung ein weiterer neutraler (N_2), der ebenfalls fraktioniert wurde.

Nachweis des Bromoforms in kleinen Mengen: 1. Ein Tropfen der Substanz mit Lauge und Pyridin erhitzt, zeigt eine charakteristische kirschrote Färbung.[26] 2. Umkehrung der Isonitrilreaktion. 3. Ausfrieren in Kältemischung.

1. *Propioguajacon-α-sulfosaures Na.* 10 g, 60 g Brom, 8 Stunden. 18,9 g Rohprodukt ergaben: Bicarbonatauszug 0,5 g Öl, alkalilöslicher Anteil 7,3 g z. T. kristallisiert. Nach viermaligem Umkristallisieren aus wenig Alkohol Schmp. 108 bis 109°. Die Analyse stimmte auf ein *Propioguajacontetrabromid.*

$C_{10}H_8O_3Br_4$. Ber. C 23,71, H 1,58. Gef. C 23,84, 23,96, H 1,78, 1,77.

Neutralteil N_2: 5,6 g, bei Vakuumdestillation (12 mm) bei 40° zirka 0,1 g *Bromoform*, bei 70 bis 90° 1 g Öl.

2. *α-Brompropioguajacon.* 14 g, 40 g Brom, 22 g Rohprodukt. Der alkalilösliche Anteil (13 g) bestand größtenteils aus *5-Brom-α,α'-dibrompropioguajacon* (Schmp. und Mischschmp. 114 bis 115°) N_2: 4 g. Kein $CHBr_3$. Bei 70 bis 90° (12 mm) 1 g Öl. Diese Fraktion mit der gleich hochsiedenden aus Vers. 1 nochmals destilliert, Sdp. 92 bis 94° (13 mm), gibt Fällung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, zersetzt sich beim Stehen.

[24] *K. Bernhauer*, Einführung in die organ.-chem. Laboratoriumstechnik, 3. u. 4. Aufl., S. 49. Wien: Springer-Verlag. 1944.

[25] *A. Rusconi*, Chem. Zbl. **1909 II**, 67.

[26] *J. H. Ross*, J. biol. Chemistry **58**, 641 (1924).

3. *Propioguajacon.* 10 g, 64 g Brom, 9 Stunden. Rohprodukt 35 g. Destillation von 13 g Rohprodukt ergab nur zirka 0,1 g (Sdp. 40 bis 60° (12 mm) Dimedonfällung, identisch mit *Dibromacetaldehyd-dimedon* (Schmp. und Mischschmp. 232 bis 234°), Hauptmenge Tribromid.

4. *5-Brom-α,α'-dibrompropioguajacon.* 17 g, 50 g Brom, 9 Stunden. Rohprodukt 21 g, 5 g davon destilliert, gaben 0,1 g, Sdp. 40 bis 60° (12 mm): *Dibromacetaldehyd* (Schmp., Mischschmp. des Dimedonderivats).

Berechnung der Aldehydausbeute: 17 g Tribromid können theoretisch 4,8 g Acetaldehyd bilden. 0,4 g Dibromacetaldehyd entsprechen 0,087 g Acetaldehyd, das sind 5% der theoretisch möglichen Menge. Die hier und im folgenden berechneten Ausbeuten gelten nur angenähert, da die erhaltenen Aldehydfraktionen bei kleinen Ausbeuten keinen scharfen Siedepunkt aufwiesen und die Dimedonfällung, wie Probefällungen mit reiner Substanz zeigten, nicht quantitativ verläuft.

Aus dem restlichen, mit Bicarbonat behandelten Rohprodukt wurde unverändertes Tribromid wiedergewonnen.

5. *Phenylpropan-α-sulfosaures Na.* 10 g, 35 g Brom, 9 Stunden. Rohprodukt 13 g, mit Bicarbonat heftige Reaktion, aus der wäßrigen Lösung wurde mit Benzylthiuroniumchlorhydrat unveränderte Sulfosäure ausgefällt (Schmp. und Mischschmp. 173°). Neutralteil (N_1): 1,5 g gab 0,1 g dibromacetaldehydhaltige Fraktion (Dimedonderivat).

6. *Zimtaldehydhydrosulfosaures Ba.* 40 g, 150 g Brom, 9 Stunden. Säuren: 15 g. Die geringen festen Beimengungen ergaben nach Absaugen und Umkristallisieren aus Benzol *Zimtsäuredibromid* (Schmp. und Mischschmp. 193 bis 195°). Aus dem öligen Ruckstand ließen sich kleine Mengen *Benzoesäure* heraussublimieren (Mischschmp.). Bei Wasserdampfdestillation dieses Öls ging etwas Bromoform über.

N_1: 20 g, davon 16 g destilliert (12 mm): a) 35 bis 60°: 3,1 g (*Dibromacetaldehyd*, als Dimedonderivat identifiziert); b) 65 bis 71°: 2,5 g, bei nochmaliger Destillation (12 mm) Sdp. 70°: *Bromal*:

C_2HOBr_3. Ber. Br 85,4. Gef. 85,3, 85,1.

Bei Stehen an der Luft ging diese Fraktion in weiße Kristalle vom Schmp. 51 bis 53° über, die mit synthetischem *Bromalhydrat* keine Depression ergaben und die weiter unten beschriebene Fällung mit Toluol lieferten. c) 80 bis 105° 1 g einer carbonylhaltigen, unbeständigen Substanz.

3 g Rohprodukt gaben beim Abbau mit Kaliumpermanganat 0,4 g *Benzoesäure*.

Aus einem anderen Ansatz wurden 24 g Rohprodukt im Hochvak. (1 mm) destilliert: a) — 85°: 11 g (ergaben nach Alkalibehandlung 3,1 g *Bromoform* und 1,5 g Sdp. 85 bis 110°, 12 mm), b) bei 112° (1 mm) 1 g teilweise kristallisiert, nach Kochen mit 10%iger NaOH wurde aus der angesäuerten Lösung *Benzoesäure* isoliert (Mischschmp.).

Bei einer rascheren Bromierung (5 Stunden) von 20 g Ba-Salz wurden bei alkalischer Aufarbeitung 1,2 g Bromoform erhalten (6,7% der möglichen Menge).

Chloroformunlöslicher Rückstand. 34 g wurden mit heißem Wasser ausgekocht, aus dem heißen Filtrat kristallisierte beim Abkühlen das Ba-Salz der *α-Bromzimtaldehydhydrosulfosäure* aus:

$C_9H_8OBrSO_3Ba^1/_2$. Ber. Ba 19,04. Gef. Ba 19,06, 19,49.

Nach Lösen des Salzes in heißem Wasser und Ansäuern mit verd. Schwefel-

säure wurde vom ausgefallenen $BaSO_4$ heiß abfiltriert; beim Erkalten kristallisierte im Filtrat *α-Bromzimtaldehyd*.

C_9H_7OBr. Ber. C 51,18, H 3,31, Br 37,9.
Gef. C 51,46, 51,30, H 3,60, 3,67, Br 37,55, 37,61.

7. *Zimtaldehyd*. 12 g, 70 g Brom, 5 Stunden, 25 g Rohprodukt. 3,3 g Säuren kristall. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol *α-Bromzimtsäure*, Schmp. 131 bis 132°.

$C_9H_7O_2Br_2$. Ber. C 47,57, H 2,99. Gef. C 47,50, 47,78, H 3,09, 3,12. Der Rückstand der Mutterlaugen ergab bei Sublimation *Benzoesäure* (Mischschmp.) N_1 16,8 g, kristallisierte nach zweimonat. Stehen z. T.: *α-Bromzimtsäure*. Nach Alkalibehandlung kein Bromoform.

12 g Zimtaldehyd, 70 g Brom, 9 Stunden, Rohprodukt 57 g. Säuren 2,5 g: *Zimtsäuredibromid* (Mischschmp.) N_1 47 g, davon 12 g zweimal destilliert (11 mm): 2 g *Dibromacetaldehyd* (Dimedonderivat); 1 g *Bromal* (Sdp. 70°); die höhersiedenden Anteile kristallisierten: *α-Bromzimtaldehyd* (Mischschmp.)

12 g Zimtaldehyd entsprechen	4 g	Acetaldehyd
7,8 „ Dibromacetaldehyd entsprechen	1,7 „	„
3,6 „ Tribromacetaldehyd entsprechen	0,6 „	„
	2,3 g	Acetaldehyd = 57% d. Th.

8. *α-Bromzimtaldehyd*. 13 g, 50 g Brom, 9 Stunden, 44 g Rohprodukt N_1 32 g, davon 29 g dest. (zweimal, 12 mm): 3,6 g *Dibromacetaldehyd* (Sdp. 40°, Dimedonderivat) 3 g (45 bis 60°), 1,2 g (65 bis 75°) *Bromal*, Destillationsrückstand bei 1 mm dest. ergab *α-Bromzimtaldehyd* (Mischschmp.)

13 g α-Bromzimtaldehyd entsprechen	2,7 g	Acetaldehyd
5 „ Dibromacetaldehyd entsprechen	1,1 „	„
3 „ Tribromacetaldehyd entsprechen	0,5 „	„
	1,6 g	Acetaldehyd = 59% d. Th.

(unter Einbeziehung des Aldehydgemisches der Zwischenfraktion).

9. *Ligninsulfosaures Natrium* (Fichte). a) 80 g durch Chinolinfällung nach *K. Freudenberg*[27] aus technischer Schlempe erhaltenes Natriumsalz, 320 g Brom, 8 Stunden. Nach Beendigung der Reaktion destillierte kein überschüssiges Brom mit dem Lösungsmittel mehr über. Rohprodukt 55 g. Bicarbonatauszug 10,8 g Öl. N_1 28 g. Destillation (13 mm): a) 10,3 g (40 bis 60°), b) 7,3 g (60 bis 95°). Der bei nochmaliger Destillation von Fraktion a erhaltene reine *Dibromacetaldehyd* ging beim Stehen an der Luft rasch in weiße Kristalle über, Schmp. nach Abpressen auf Ton 57 bis 60°. Der Schmp. der aus Äther-Petroläther erhaltenen Nadeln bleibt auch nach mehrmaligem Umkristallisieren unscharf bei 52 bis 58° (*Kofler*-Block), da die Kristalle beim Trocknen leicht verwittern und gab mit analog hergestelltem synthetischem *Dibromacetaldehydhydrat* keine Depression.

$C_2H_4O_2Br_2$. Ber. C 10,9, H 1,8.
Gef. C 11,3, 11,45, H 1,93, 1,95.

Fraktion b gab bei nochmaliger Destillation nach geringem Verlauf (45

[27] *K. Freudenberg* und *F. Sohns*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 262 (1933).

is 90°) eine scharf bei 96° (12 mm) siedende Fraktion (2,3 g), welche sich beim Stehen zersetzte und Carbonylreaktionen zeigte.

b) 80 g ligninsulfosaures Na, 420 g Brom, 13 Stunden, 100 g Rohprodukt. Bicarbonatauszug 5 g. Die hinterbliebene wäßrige Lösung gab mit Dimedon die Fällung des *Dibromacetaldehyds*. Die vereinigten Bicarbonatauszüge aus Vers. a und b wurden in absolutem Alkohol gelöst und in der Siedehitze während 2 Stunden HBr durchgeleitet. Nach dreimaliger Fraktionierung des neutralen Rohprodukts wurde neben tiefersiedenden Anteilen eine konstant bei 94 bis 96° (12 mm) siedende Fraktion erhalten, deren Analysenwerte auf das Vorliegen von *Dibromacetaldehyddiäthylacetal* schließen lassen:

$C_6H_{12}O_2Br_2$. Ber. C 26,00, H 4,35, Br 58,0.

Gef. C 24,66, 24,88, H 4,00, 4,23, Br 58,36, 58,22.

N_1: 84 g. 60 g hiervon lieferten bei Destillation 6,9 g zwischen 56 bis 75° übergehende Produkte, die kein Carbonyl und kein Halogen enthielten, aber sich in keine einheitlichen Fraktionen zerlegen ließen. Der Rest zweimal im Vak. (12 mm) destilliert: a) 19,5 g reiner *Dibromacetaldehyd* (Sdp. 40°); b) 7,5 g (50 bis 91°), wobei der zwischen 66 bis 76° siedende Anteil zum Nachweis von *Bromal* durch Kondensation mit Toluol (s. unten) herangezogen wurde. c) 4 g (95°); d) 18 g undestillierbarer Rückstand.

Alkalibehandlung von 25 g N_1 lieferte 2,2 g alkalilöslichen Anteil (Öl) und 5 g N_2: Destillation (12 mm) ergab 1,3 g *Broform* (Sdp. 38 bis 40°) und 2,3 g (95°).

Berechnung: Bei schätzungsweiser Aufteilung der Zwischenfraktion auf Di- und Tribromacetaldehyd im Verhältnis 2 : 3 und Umrechnung auf die Gesamtmenge ergibt sich:

58 g	ligninsulfosaures Na (nach Abzug von 15% Asche) entsprechen	13 g	Acetaldehyd
11,3 „	Dibromacetaldehyd aus N_1	6,8 „	„
16 „	Tribromacetaldehyd aus N_1	0,9 „	„
		7,7 g	Acetaldehyd = 59% d. Th.

Unter Einbeziehung der in die wäßrige Bicarbonatlösung übergegangenen Mengen an Dibromacetaldehyd erhöht sich diese Ausbeute noch um zirka 10%.

c) 80 g ligninsulfosaures Na, 420 g Brom, 18 Stunden, 150 g Rohprodukt. 57 g hiervon mit Bicarbonat geschüttelt: Bicarbonatauszug 16,6 g. Destillation (12 mm) ergab kontinuierlichen Anstieg 40 bis 124°. (8 g), die höheren Anteile kristallisierten teilweise, es scheint sich um ein Gemisch bromierter Essigsäuren zu handeln, das noch nicht getrennt wurde. In den flüssigen Anteilen wurde Dibromacetaldehyd mittels Dimedon nachgewiesen. N_1 gab bei Destillation analog Vers. b eine tiefsiedende Fraktion, bei 12 mm zirka 2 g Di- und 3 g Tribromacetaldehyd, was umgerechnet 34% des theoret. Acetaldehyds entspricht. Bei Destillation von 27,5 g Rohprodukt wurden erhalten: 4,2 g Dibromacetaldehyd, 5 g Bromal, 3 g (90 bis 104°, 12 mm). Diese Aldehydausbeuten entsprechen umgerechnet 9,2 g Acetaldehyd = 70% d. Th., die Fraktionen waren jedoch weniger rein als die aus dem N_1 erhaltenen. Die wesentlich geringeren Ausbeuten aus dem N_1 erklären sich daraus, daß bei diesem Versuch besonders große Anteile an Dibromacetaldehyd (teilweise auch unter Oxydation zur Säure) in den Bicarbonatauszug übergegangen waren.

Chlorierung von ligninsulfosaurem Na. 40 g in 400 ccm $CHCl_3$, während 10 Stunden unter Erhitzen Chlor durchgeleitet. 17 g Rohprodukt. Bei der Destillation gaben die zwischen 86 bis 91° übergehenden Anteile eine Dimedonfällung, die mit der aus Dibromacetaldehyd identisch war (*Dichloracetaldehyd*, Sdp. laut Lit. 90°). Die bei Vakuumdestillation bei 90 bis 105° (11 mm) übergehende Fraktion ging nach längerem Stehen in Kristalle über, die sich als *Oxalsäure* erwiesen (Mischschmp.).

Fällungsversuche mit synthetischem Di- und Tribromacetaldehyd.

1. *Mit Hydroxylaminchlorhydrat.* Dibromacetaldehyd ergab sehr geringe Mengen *Glyoxaldioxim*, Schmp. 168°:

$C_2H_4O_2N_2$. Ber. C 27,27, H 4,54. Gef. C 27,49, H 4,66.

2. Mit *Dimedon.* Mit Dibromacetaldehyd in der Kälte keine Fällung. 0,2 g Dibromacetaldehydhydrat (oder 3 bis 4 Tropfen freier Aldehyd) werden mit 50 ccm 0,3%iger wäßriger Dimedonlösung eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten scheiden sich Kristalle ab, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 232 bis 234° (unter Braunfärbung) geben. Bei der Reaktion müssen sich zwei Moleküle HBr abgespalten haben:

$C_{18}H_{22}O_4$. Ber. C 71,52, H 7,28.

Gef. C 71,62, 71,59, H 7,22, 7,19.

Bromal gab unter den gleichen Bedingungen *keine* Fällung. Das aus der Ligninsulfosäure und den verschiedenen Modellsubstanzen erhaltene Dibromacetaldehyd-Dimedonderivat ergab mit dem oben beschriebenen keine Schmelzpunktsdepression, ebenso der bei der Chlorierung der Ligninsulfosäure gewonnene Dichloracetaldehyd.

3. *Bromal und Toluol.* Die Kondensation wurde nach *K. Brand*[15] durchgeführt; zur Erleichterung der Wasserabspaltung wurde etwas P_2O_5 zugesetzt. Schmp. 131 bis 133°; die mit Bromal aus Ligninsulfosäure und zimtaldehydhydrosulfosaurem Ba hergestellten Kondensationsprodukte zeigten mit dem synthetischen keine Depression.

Zusammenfassung.

Da die Bromierung von Fichtenholzligninsulfosäure größere Mengen von Bromoform ergab, wurden verschiedene Modellsubstanzen auf die Möglichkeit, Bromoform zu bilden, untersucht. Der Nachweis wurde erbracht, daß das Bromoform sowohl bei den Modellsubstanzen wie bei der Ligninsulfosäure aus Tribromacetaldehyd stammt. Als Hauptmenge bildete sich in allen Fällen Dibromacetaldehyd.

Die Ausbeute und das Verhältnis dieser beiden Aldehyde ist weitgehend von Art und Zeit der Bromeinwirkung abhängig und daher schwer reproduzierbar.

Bei Bromierung der Ligninsulfosäure wurden Di- und Tribromacetaldehyd in Mengen erhalten, die — unter Zugrundelegung einer Phenylpropanstruktur — schätzungsweise einer quantitativen Abspaltung der Seitenketten entsprechen. Die Chlorierung der Ligninsulfosäure ergab unter analogen Bedingungen Dichloracetaldehyd. Gegenüber den übrigen

ntersuchten Modellgruppierungen erwies sich die Struktur der Zimtdehydseitenkette der Aufspaltung durch Brom leichter zugänglich.

Die Grenze der „Haloformreaktion" konnte durch die Ergebnisse n den Modellsubstanzen in zwei Richtungen erweitert werden: 1. Bromoorm bzw. Di- und Tribromacetaldehyd bilden auch solche Substanzen, ie von vornherein keine —CO—CH_3-Gruppe besitzen. 2. Abspaltung er Seitenkette als Dibromacetaldehyd tritt bereits ein, bevor vollständige Bromierung zum Tribromderivat stattgefunden hat.

Eine Methode zum Nachweis der beiden Aldehyde nebeneinander ird angegeben.

Herrn Prof. *A. v. Wacek* möchten wir für die rege wissenschaftliche nteilnahme unseren besten Dank sagen.

Über die Bromwasserstoffabspaltung aus Dibromcyclohexanon mit Pyridin.

Von

F. Galinovsky, Christa Schoen und R. Weiser.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 22. Juni 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1948.)

Zur Einführung von Doppelbindungen in cyclische Ketone, z. B. in Ketone der Sterin- und Androstanreihe, werden häufig an die der Ketogruppe benachbarten C-Atome Bromatome eingeführt, worauf dann Bromwasserstoff abgespalten wird. Vielfach wurde zur HBr-Abspaltung Pyridin verwendet, wobei öfters aber, z. B. beim 2-Bromcholestanon[1] und 2,4-Dibromcholestanon,[2] unbefriedigende Ausbeuten an ungesättigter Verbindung erhalten wurden, da man als Hauptprodukt ein schwerlösliches, hochschmelzendes Additionsprodukt des bromierten Ketons an Pyridin erhielt, das sich unter den Reaktionsbedingungen nicht mehr zum ungesättigten Produkt und Pyridinhydrobromid umsetzte. Eine Zersetzung trat erst bei höherer Temperatur ein und war häufig mit einer Umlagerung des ungesättigten Steroidketons[3] verbunden.

Solche Anlagerungsverbindungen aus Pyridin und Bromketonen, wie sie schon früher dargestellt wurden und deren Umsetzungen z. B. *F. Kröhnke*[4] in einigen Arbeiten näher untersucht hat, wurden bisher allgemein als Pyridiniumverbindungen mit quartärem Stickstoff formuliert. Bei den Additionsverbindungen aus bromierten Steroidketonen und Pyridin sind aber Zweifel an dieser Formulierung aufgekommen.

[1] *A. Butenandt* und *A. Wolff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2091 (1935). — *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner* und *R. Aeschbacher*, Helv. chim. Acta **21**, 866 (1938).

[2] *E. Schwenk* und *B. Whitman*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 949 (1937). — *H. H. Inhoffen* und *Huang-Minlon*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1720 (1938).

[3] *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner* und *R. Aeschbacher*, Helv. chim. Acta **21**, 866 (1938).

[4] Unter anderem Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 604, 1386 (1933); **70**, 864 (1937).

ersuche von *Butenandt* und Mitarbeitern[5] zeigten nämlich, daß bei er Verwendung von Kollidin zur HBr-Abspaltung in den Fällen, wo it Pyridin hauptsächlich Anlagerungsverbindungen entstehen, weitaus essere Ausbeuten an ungesättigter Verbindung erzielt werden und die ildung von Anlagerungsverbindungen unterbleibt. *H. H. Inhoffen* erlärte diese Erscheinung auf Grund weiterer Versuche[6] durch die Anahme, daß die Bindung des Pyridins in den Anlagerungsprodukten icht am Stickstoffatom, sondern am paraständigen Kohlenstoffatom rfolge. Bei Verwendung von Kollidin wäre dann die Bildung einer derrtigen Anlagerungsverbindung infolge Besetzung der Parastellung durch ine Methylgruppe unmöglich. Dieser Vorstellung entspricht auch die atsache, daß bei Verwendung von 2,4-Dimethylpyridin zur HBr-Abpaltung gute Ausbeuten an ungesättigter Verbindung erhalten wurden, ährend 2,6-Dimethylpyridin schlechte ergab, wobei in letzterem Falle afür wieder die Anlagerungsverbindung erhalten wurde.

In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen fand auch *F. Galinovsky*[7] ei Versuchen zur HBr-Abspaltung aus 2,6-Dibromcyclohexanon mit ollidin weitaus bessere Ausbeuten an Phenol als mit Pyridin, wobei ei Verwendung von Pyridin auch die Bildung einer kristallisierten, in lkohol schwer löslichen Anlagerungsverbindung beobachtet wurde. s war nun von Interesse, an diesem einfachen Beispiel die HBr-Abpaltung mit Pyridin genau zu untersuchen und die Konstitution des ddditionsproduktes festzustellen.

Beim Erhitzen von 2,6-Dibromcyclohexanon mit Pyridin schied sich ls hauptsächliches Reaktionsprodukt eine in Alkohol schwer lösliche nd dadurch leicht vom alkohollöslichen Pyridinhydrobromid, das entprechend dem gebildeten Phenol in geringer Menge erhalten wurde, u trennende hochschmelzende Verbindung ab. Nach der Analyse und en Reaktionen stellte sie größtenteils ein Pyridiniumbromid vor, das urch Anlagerung von 1 Mol Dibromcyclohexanon an 2 Mole Pyridin ntstanden war. Um leichter zu analysenreinen Verbindungen zu kommen, urde das Bromid zum ausgezeichnet kristallisierenden Dipikrat umesetzt, das durch Umlösen aus Wasser rein erhalten wurde. Das Pikrat urde nun mit Salzsäure zersetzt und nach Entfernung der Pikrinsäure as Pyridiniumchlorid gewonnen und durch Umlösen aus Alkohol völlig in erhalten. Es zeigte wie das Bromid salzartigen Charakter und hatte ach der Analyse die Formel $C_{16}H_{18}ON_2Cl_2$, enthielt also zwei Pyridinnge im Molekül. Diese Anlagerungsverbindung konnte nun die Kon-

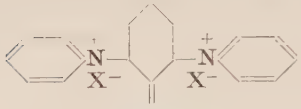
---

[5] *A. Butenandt, L. Mamoli, H. Dannenberg, L. W. Masch* und *J. Paland*, er. dtsch. chem. Ges. **72**, 1617 (1939).

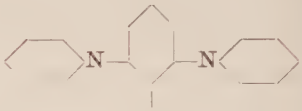
[6] *H. H. Inhoffen, G. Zühlsdorf* und *Huang-Minlon*, Ber. dtsch. chem. Ges. , 451 (1940). — *H. H. Inhoffen*, Angew. Chem. A **59**, 207 (1947).

[7] Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 230 (1943).

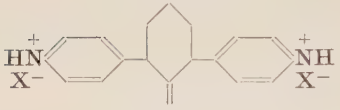
stitution eines normalen Additionsproduktes mit quartärem Stickstoff (Ib) besitzen, bzw. war auch eine Formel mit paraständig zu den N-Atomen an den Cyclohexanring gebundenen Pyridinringen (III) gemäß den Vorstellungen *Inhoffens* über die Struktur analoger Verbindungen der Steroidreihe in Betracht zu ziehen.



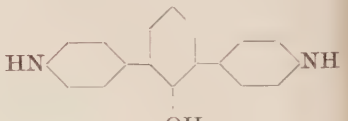
Ia: X = Br
Ib: X = Cl



II.



III.



IV.

Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des Pyridiniumchlorids bzw. -bromids mit Lauge trat eine intensive orangegelbe Färbung auf, die beim Ansäuern wieder verschwand. Auch bei längerer Extraktion mit Äther ging aus der alkalischen Lösung nichts in das organische Lösungsmittel. Diese Beobachtung läßt noch keine Entscheidung zwischen den Formeln I und III für die Anlagerungsverbindung zu. Nach Formel I wäre aus der quartären Base, die noch eine enolisierbare Ketogruppe besitzt, unter Wasserabspaltung die Bildung eines gefärbten Enolbetains möglich, wie sie unter anderem *F. Kröhnke*[8] aus Anlagerungsverbindungen von Pyridin und Bromketonen erhalten hat. Auch nach Formel III wäre die Bildung einer solchen Verbindung nicht auszuschließen.

Eine Entscheidung der Frage der Konstitution war aber durch Hydrierung der Pyridinringe möglich. Bei der Hydrierung des Pyridiniumchlorids mit Platinoxyd als Katalysator wurde die für die Hydrierung der beiden Pyridinringe und für die Reduktion der Ketogruppe zum Hydroxyl erforderliche Wasserstoffmenge aufgenommen. Aus der alkalischen Lösung ließ sich jetzt mit Äther eine Base extrahieren, die nach der *Zerewitinoff*-Bestimmung ein aktives H-Atom besitzt. Schon dieses Resultat beweist für die hydrierte Verbindung das Vorliegen der Formel II mit 2 tertiären N-Atomen und damit für das Pyridiniumchlorid Formel Ib. Nach Formel IV müßte das Hydrierungsprodukt 2 sekundäre N-Atome, also insgesamt 3 aktive H-Atome enthalten. Weiters wurde die tertiäre Base mit der berechneten Menge Jodmethyl in das Jod-

[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1177 (1935); weitere Literatur dazu: *B. Eistert*, Tautomerie und Mesomerie, S. 141—144. Stuttgart: Verlag Enke. 1938.

ethylat übergeführt. Nach der Analyse lag das Dijodmethylat der rbindung II vor, mit methylalkohol. Kalilauge erlitt es keine Verderung, was beim Vorliegen eines Jodhydrats der Fall wäre. Schließh wurde noch der thermische Zerfall des Additionsproduktes näher tersucht. Beim Erhitzen des Pyridiniumbromids über 200° trat rsetzung ein, wobei in sehr guter Ausbeute Phenol sowie die berechnete enge Pyridinhydrobromid erhalten wurden.

Alle diese Ergebnisse zeigen eindeutig, daß dem Additionsprodukt s 2,6-Dibromcyclohexanon und Pyridin die Formel Ia zukommt, daß also die N-Atome der beiden Pyridinringe direkt an den Cyclohexanng gebunden enthält. Um die Verschiedenheit der Reaktion des Dibromclohexanons mit Pyridin und Kollidin einer Erklärung näherzubringen, urden noch einige weitere Versuche durchgeführt. So zeigte ein orienrender Versuch zur HBr-Abspaltung aus Dibromcyclohexanon mit ridin in Xylol, daß hier weit mehr Phenol und in weit geringerer Menge s Additionsprodukt gebildet wird als mit Pyridin allein. Daß die rastellung der Seitenkette im Pyridinderivat für die HBr-Abspaltung cht ausschlaggebend ist, ließ sich dadurch zeigen, daß wir statt Kollidin Methyl-5-äthylpyridin zur HBr-Abspaltung aus Dibromcyclohexanon rwendeten. Wir erhielten dabei Phenol in ebenso guter Ausbeute wie t Kollidin,[7] aber keine Anlagerungsverbindung wie mit Pyridin.

Eine Erklärung für die verschiedene Reaktionsweise von Pyridin nerseits, Kollidin und 2-Methyl-5-äthylpyridin anderseits glauben wir f Grund unserer Versuche darin zu sehen, daß für die Bevorzugung r HBr-Abspaltung oder der Additionsreaktion das Verhältnis der schwindigkeiten dieser Reaktionen bei der Einwirkung der verschienen tertiären Basen auf 2,6-Dibromcyclohexanon maßgeblich ist. e Anlagerungsgeschwindigkeit ein und derselben organischen Halogenrbindung an verschiedene tertiäre Amine ist ja weitgehend abhängig n deren Basizität und Konstitution. Die bevorzugte Bildung des enols bei der Einwirkung von Kollidin und 2-Methyl-5-äthylpyridin f 2,6-Dibromcyclohexanon erklärt sich dann so, daß die Additionsaktion infolge ihrer geringeren Geschwindigkeit gegenüber der Abaltungsreaktion, von der man auf Grund der bisherigen Versuche nicht nehmen kann, daß sie über das Additionsprodukt verläuft, in den ntergrund tritt.

Experimenteller Teil.

Umsetzung von 2,6-Dibromcyclohexanon mit Pyridin.

7,5 g kristallisiertes 2,6-Dibromcyclohexanon[9] wurden mit 15 ccm nstem Pyridin am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Schon nach

[9] *O. Wallach*, Liebigs Ann. Chem. **414**, 310 (1917); **437**, 173 (1924). — auch *F. Galinovsky*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 231 (1943).

kurzer Zeit färbte sich die Lösung dunkel und es trat eine Trennung in zwei Schichten ein. Nach 10 Min. begann die untere, tiefbraun gefärbte Schicht zu kristallisieren. Die Hauptmasse war nach 30 Min. durchkristallisiert, worauf das Erhitzen beendet wurde. Das kristallisierte Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung des gebildeten Phenols und des überschüssigen Pyridins mehrmals mit Äther digeriert. Die zurückbleibende, schließlich abgesaugte und mit Äther gewaschene Kristallmasse wog 11,3 g. Der Ätherlösung wurde mit 2 n-HCl das Pyridin entzogen und die salzsaure Lösung wieder mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der vereinigten Ätherlösungen wurde bei 10 Torr destilliert, wobei das Phenol bei 100° Luftbadtemp. überging. Die Ausbeute an Phenol betrug ohne weitere Reinigung 0,5 g (18% d. Th.). Das Additionsprodukt aus Dibromcyclohexanon und Pyridin wurde durch Umlösen aus 95%igem Äthylalkohol vom Pyridinhydrobromid befreit. Nach zweimaligem Umlösen wurden 7,5 g der in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslichen Verbindung erhalten, die bei 242° u. Zers. schmolz. Durch weiteres Umlösen konnte der Zersp. noch etwas erhöht werden. Da aber die Brombestimmungen wohl auf ein Dipyridiniumdibromid passende, aber etwas zu tiefe Werte ergaben, wurde auf ein weiteres Umkristallisieren verzichtet und die Hauptmenge der quartären Verbindung über das Pikrat gereinigt.

Pikrat des Pyridiniumbromids (Ia). 5 g Bromid wurden in Wasser gelöst und mit einer wäßrigen Pikrinsäurelösung versetzt, bis ein weiterer Zusatz von Pikrinsäure keine Fällung mehr ergab. Das kristallisierte Pikrat wurde zweimal aus viel Wasser umgelöst und schmolz dann bei 229 bis 230° u. Zers. Die Ausbeute betrug 6,8 g. Nach der Analyse war die Verbindung ein Dipikrat.

$C_{28}H_{24}O_{15}N_8$. Ber. N 15,73. Gef. N 15,92.

6,5 g Pikrat wurden fein gepulvert mit 10 ccm 10%iger Salzsäure versetzt und oftmals bis zur Entfernung der Hauptmenge der Pikrinsäure mit Äther durchgeschüttelt, dann noch zur völligen Entfernung der Pikrinsäure im Extraktor mit Äther extrahiert. Die wäßrige salzsaure Lösung wurde im Vak. eingedampft und der zum größten Teil kristallisierte Rückstand aus Äthylalkohol umgelöst. Nach zweimaligem Umlösen lag der Schmp. des reinweißen Pyridiniumchlorids bei 216 bis 217° (u. Zers.). Der Zersetzungspunkt des Chlorids ist ebenso wie der des Bromids stark von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig.

Zur Analyse wurde die Substanz über P_2O_5 1 Stunde im Vak. getrocknet.

$C_{16}H_{18}ON_2Cl_2$. Ber. C 59,09, H 5,57, Cl 21,80, N 8,68.
Gef. C 59,06, H 5,66, Cl 21,82, N 8,56.

Katalytische Hydrierung des Pyridiniumchlorids (Ib). 2,49 g der Verbindung wurden mit 0,6 g Platinoxyd als Katalysator in 40 ccm

10-HCl hydriert. In 10 Stunden wurden bei 10° und 750 Torr 1230 ccm asserstoff aufgenommen, während sich für die Absättigung von Doppelbindungen und die Reduktion der Ketogruppe zum Alkohol 52 ccm (7 Mole H_2) berechnen lassen. Nun wurde vom Katalysator filtriert und mit KOH stark alkalisch gemacht. Die trübe Lösung urde mit Äther erschöpfend ausgezogen. Nach dem Abdampfen des hers wurde der ölige Rückstand bei 0,1 Torr destilliert, wobei er bei 0 bis 140° Luftbadtemp. als farblose Flüssigkeit überging. 1,8 g der drierten Verbindung (II) wurden erhalten.

Zur Analyse wurde die Verbindung frisch destilliert.

$C_{16}H_{30}ON_2$. Ber. C 72,13, H 11,35. Gef. C 72,18, H 11,02.

Zerewitinoff-Bestimmung: 0,2601 g Sbst. in Isoamyläther: Ber. für ein tives H-Atom: 21,9 ccm. Gef. bei 22°: 15,2 ccm, bei 80°: 21,7 ccm (0°, 0 Torr).

Dipikrat. Das Pikrat wurde in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure gelt, kristallisierte und schmolz nach dem Umlösen aus Methanol bei 228 229° unter Dunkelfärbung.

$C_{28}H_{36}O_{15}N_8$. Ber. C 46,39, H 5,01, N 15,47.
Gef. C 46,97, H 5,34, N 15,62.

Dijodmethylat. 1 g Base wurde in 4 ccm Methanol mit 1,1 g Methyldid 4 Stunden am Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten kristallisierte s Dijodmethylat aus der noch etwas eingeengten Lösung aus und schmolz ch zweimaligem Umlösen aus Methanol bei 250° unter Zers.

$C_{18}H_{36}ON_2J_2$. Ber. C 39,26, H 6,60, J 46,13.
Gef. C 39,12, H 6,68, J 46,06.

0,1 g Jodmethylat wurden mit 1 ccm methylalkohol. KOH am Wasserd kurz erwärmt. Das nach dem Erkalten wieder auskristallisierende Produkt vies sich als identisch mit dem oben beschriebenen Dijodmethylat.

Thermische Zersetzung des Pyridiniumbromids. 0,43 g der Additionsbindung wurden im Kugelrohr im Luftbad (220 bis 240°) bis zum Schmelzen itzt, wobei unter Braunfärbung Zersetzung eintrat. Es destillierten 49 g Phenol über. Der nach dem Erkalten wieder erstarrte Rückstand rde in Wasser gelöst und mit Äther ausgezogen. Aus der Ätherlösung nnten so weitere 0,025 g Phenol erhalten werden (zusammen 0,074 g = 76% Th.). Der Eindampfrückstand der wäßrigen Lösung (Pyridinhydrobromid) g nach dem Trocknen 0,33 g (quantit.). Zur Identifizierung wurden 4 g Phenol mit 0,098 g Diphenylcarbaminsäurechlorid in 1 ccm Pyridin stunde erhitzt und sodann in üblicher Weise aufgearbeitet. Das Diphenylthan schmolz nach dem Umlösen aus Benzin bei 105° und zeigte in schung mit reinem Phenyl-diphenylurethan den gleichen Schmp.

HBr-Abspaltung aus 2,6-Dibromcyclohexanon mit Pyridin in Xylollösung. g Dibromcyclohexanon wurden in 25 ccm Xylol gelöst, mit 4 ccm Pyridin setzt und 1 Stunde gekocht. Es schied sich eine dunkel gefärbte Kristallsse aus. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mehrmals mit ıer digeriert, der feste Rückstand getrocknet (4,8 g) und in siedendem ıylalkohol gelöst. Nach 48 Stunden hatten sich erst 0,3 g kristallisiertes ditionsprodukt von Pyridin und Dibromcyclohexanon abgeschieden, das h nochmaligem Umlösen aus Äthylalkohol bei 245° u. Zers. schmolz. zuerst erhaltene Ätherlösung, die das Phenol erhielt, wurde mit 50 ccm iger KOH in Portionen durchgeschüttelt. Die braune Phenolatlösung rde dann wieder angesäuert und mit Äther extrahiert. Aus dem Äther-

rückstand konnten durch Destillation bei 100° (Luftbad) und 10 Torr 0,67 g reines Phenol gewonnen werden.

Umsetzung von 2,6-Dibromcyclohexanon mit 2-Methyl-5-äthylpyridin.

1,60 g Dibromcyclohexanon wurden mit 5,5 ccm 2-Methyl-5-äthylpyridin (Aldehydcollidin, dargestellt nach *R. Graf*[10] und gereinigt nach *P. Knudsen*[11]) 45 Min. zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich dunkel und es schied sich ein Öl ab, das nach dem Erkalten zum Teil, beim Versetzen mit Äther dann vollständig kristallisierte. Es wurde nun abfiltriert und mit Äther mehrmals nachgewaschen. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, filtriert und zur Trockene eingedampft. Er wog 2,60 g (ber. Menge an Aldehydcollidinhydrobromid 2,52 g) und wurde in siedendem Äthanol gelöst. Auch nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank und starkem Einengen wurde keine Abscheidung erhalten. Die ätherische Lösung wurde mit 10%iger HCl ausgeschüttelt und diese wieder mit Äther ausgezogen. Die vereinigten Ätherlösungen gaben nach dem Abdampfen des Äthers bei der Destillation im Wasserstrahlvak. bei 100° 0,48 g rohes Phenol. Das Destillat wurde wieder in Äther gelöst, die ätherische Lösung mit 2%iger KOH ausgeschüttelt, die alkalische Lösung angesäuert und mit Äther extrahiert. Das so erhaltene Phenol erstarrte nach der Destillation im Vak. Es wog 0,44 g (75% d. Th.). Es wurde weiters als Diphenylurethan wie oben identifiziert.

[10] J. prakt. Chem. **133**, 19 (1932).
[11] Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 1759 (1895).

Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen.

III. Mitteilung: Über die Kondensationsprodukte des 3,4-Dimethylphenols mit Formaldehyd.

Von

E. Ziegler und **G. Zigeuner.**

(Bearbeitet mit **A. Kainzner**.)

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

ingelangt am 23. Juli 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Nach Untersuchungen von *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*[1, 2] unterliegen enolderivate vom Typus des Dioxy-diphenyl- bzw. Dioxy-triphenyl-thans einer Spaltung bei Umsetzung mit Diazoniumverbindungen. ährend p,p′-Dioxydiphenylmethane sehr leicht auf diese Art zerfallen, it diese Reaktion beim 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-diphenyl-than erst bei Anwendung des sehr reaktionsfähigen p-Nitrobenzol-zoniumchlorides vonstatten. Es war demnach zu erwarten, daß ′-Dioxydiphenylmethane mit in o-Stellung zur phenolischen Hydroxyl-ppe noch freien Kernpositionen sich gegenüber Diazoniumverbindungen ndsätzlich anders verhalten würden.

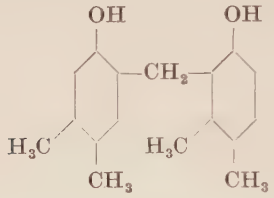
Als Beispiel für die folgenden Versuche wählten wir die von *G. T. Morgan* d *N. J. L. Megson*[3] untersuchten isomeren Dioxydiphenylmethane, die se Forscher bei der Kondensation des 3,4-Dimethylphenols (IV) mit rmaldehyd in Gegenwart von Salzsäure isolierten. *Morgan* und *gson* erhielten bei dieser Kondensation drei definierte Produkte mit melzpunkten von 163°, 212 bis 213° und 164,5 bis 166°. Die beiden teren wurden auch durch saure Kondensation des bereits von *v. Auwers*[4] beschriebenen 2-Oxy-4,5-dimethyl-benzylalkohols (V) mit

[1] *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, I. Mitteilung dieser Reihe. Mh. Chem. **79**, (1948).

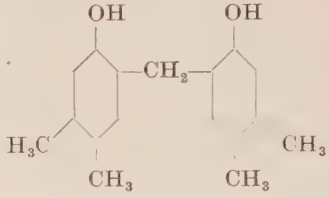
[2] *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, II. Mitteilung dieser Reihe, Mh. Chem. **79**, (1948).

[3] Chem. Zbl. **1934 I**, 1397; J. chem. Soc. Ind. **52**, 420 (1933).

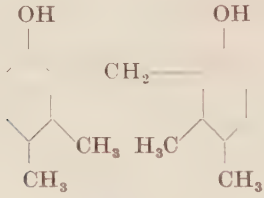
3,4-Dimethylphenol (IV) dargestellt. Dem Produkt vom Schmp. 163° wurde die Konstitution eines 2,2′-Dioxy-4,5,5′,6′-tetramethyl-diphenylmethans (I), dem mit einem Schmp. von 212 bis 213° die eines symmetrisch gebauten 2,2′-Dioxy-4,5,4′,5′-tetramethyl-diphenylmethans (II) und schließlich dem Produkt vom Schmp. 164,5 bis 166° die eines symmetrisch gebauten 2,2′-Dioxy-5,6,5′,6′-tetramethyldiphenylmethans (III) zugeordnet.



I



II



III

Bei der alkalischen Kondensation des 3,4-Xylenols (IV) mit Formaldehyd bildet sich bei Zimmertemperatur eine Monomethylolverbindung. *K. v. Auwers*[4] hat diesen Körper als 2-Oxy-4,5-dimethylbenzylalkohol (V) angesehen, dessen Konstitution jedoch nicht bewiesen. Da bei der sauren Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd als Zwischenprodukte gleichfalls Phenolalkohole auftreten, die dann über die besonders reaktionsfähigen Chlormethylphenole[5] mit Phenolen unter Abspaltung von HCl zu Dioxy-diphenylmethanen reagieren, schien uns die Aufklärung der Konstitution des von *K. v. Auwers* erhaltenen Phenolalkohols V als notwendig. Diese konnte durch Kupplung mit Benzoldiazoniumchlorid sichergestellt werden. Als Reaktionsprodukt wurde unter Verdrängung der Methylolgruppe in Form von Formaldehyd das bereits von *E. Diepolder*[6] beschriebene 2-Oxy-4,5-dimethylazobenzol (XIII) erhalten.

Der Phenolalkohol V entsteht bei alkalischer Kondensation äquimolarer Mengen von 3,4-Xylenol (IV) und Formaldehyd immer in ausgezeichneter Ausbeute und reiner Form, ein Zeichen der bevorzugten

[4] *K. v. Auwers* und *O. Anselmino*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 137 (1902).
[5] *E. Ziegler*, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 92 (1948).
[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2918 (1909).

aktionsfähigkeit der Kernstelle 6. Erst bei 20stündiger Einwirkung doppeltmolaren Menge Formaldehyd bei 50° bildet sich die Dimethylol-bindung VI, die nach weiteren 24 Stunden in den Dialkohol eines oxydiphenylmethans VII übergeht. Diese ausgeprägt stufenweise lagerung von Formaldehyd an Phenole ist bisher nicht beobachtet rden. Allgemein bildet sich selbst bei Anwendung eines Unterschusses Formaldehyd ein schwer zu trennendes Gemisch[7] von Mono- und methylolphenolen.

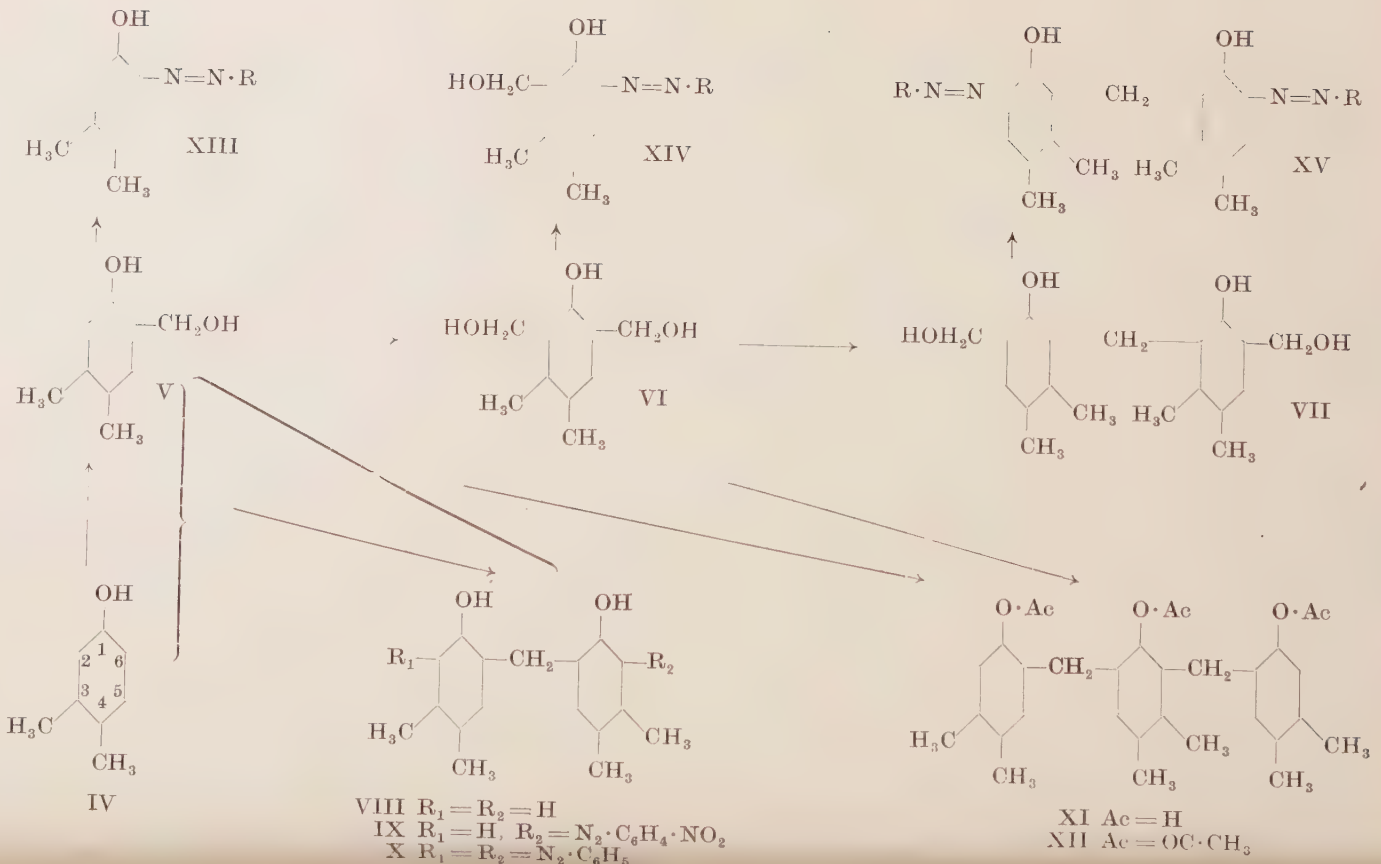
Bei Umsetzung des in seiner Konstitution gesicherten Phenol-ohols V mit der äquimolaren Menge 3,4-Xylenol (IV) in alkoholischer nwefelsäure konnten wir durch Fällung mit Wasser drei Fraktionen halten, deren erste aus höher kondensierten amorphen Produkten stand, während die zweite einen Körper vom Schmp. 212 bis 213° d die dritte einen solchen von 167° gaben. Eine Spaltung des bei 7° schmelzenden Produktes durch Diazoniumverbindungen konnte ht beobachtet werden. Als Reaktionsprodukte wurden die Benzol-derivate IX und X isoliert. Dagegen reagierte die bei 212 bis 213° melzende Verbindung nicht mit Diazoniumsalzen. Sie erwies sich Dreikernverbindung der Formel XI, die wir sowohl aus dem Diphenyl-thanprodukt VIII durch saure Kondensation mit dem Phenol-ohol V als auch aus dem Dialkohol VI mit 3,4-Xylenol (IV) syntheti-ten.

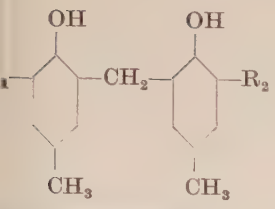
Auf Grund der bei der alkalischen Kondensation ausgeprägten Be-zugung der Kernstelle 6 im Xylenol IV ist als gesichert anzunehmen, 3 auch die saure Kondensation in dieser Position einsetzen wird. Dafür richt, daß die Zwei- und die Dreikernverbindung stets in sehr reiner rm erhalten wurden und die Umsetzung des Phenoldialkohols VI t dem Xylenol IV in über 90%iger Ausbeute ohne Bildung von Neben-dukten verläuft. Daher ist im Gegensatz zu *Morgan* und *Megson*[3] n bei 167° schmelzenden Produkt die Konstitution eines 2,2′-Dioxy-,4′,5′-tetramethyl-diphenylmethans (VIII), dem bei 212 bis 213° melzenden die eines 3,4-Dimethyl-2,6-bis(2-oxy-4,5-dimethylbenzyl)-enols (XI) zuzuordnen.

Die Trägheit letzterer Verbindung gegenüber Diazoniumsalzen dürfte die Anhäufung der zu den phenolischen Hydroxylen m-ständigen thylgruppen zurückzuführen sein, da z. B. die p-Kresol-Dreikern-bindung XIX mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid glatt zu einem nobenzolazoprodukt XX kuppelt. Die p-Kresol-Zweikernverbindung VI zeigt ein dem Dioxydiphenylmethan VIII analoges Verhalten.

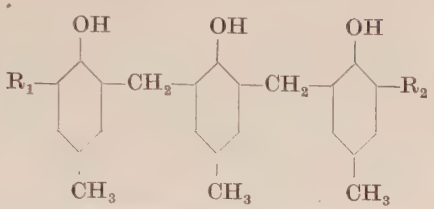
Das 2,4′-Dioxydiphenylmethan XXI erleidet wie die eben besproche-n Produkte keine Spaltung durch Diazoniumverbindungen, sondern

[7] *F. Hanus*, J. prakt. Chem. (2), **155**, 317 (1940); **158**, 254 (1941).

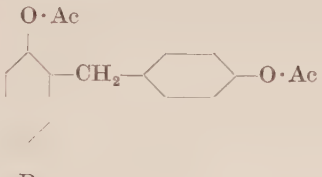

OH
—N=N·R
H3C
CH3
XIII
OH
HOH2C—
—N=N·R
H3C
CH3
XIV
OH
R·N=N
CH2
—N=N·R
CH3
H3C
CH3
CH3
XV
OH
—CH2OH
H3C
CH3
V
OH
HOH2C
—CH2OH
H3C
CH3
VI
OH
HOH2C
CH2
—CH2OH
CH3
H3C
CH3
CH3
VII
OH
1
2
6
3
4
5
H3C
CH3
IV
OH
OH
R1
CH2
R2
H3C
CH3
CH3
VIII R1 = R2 = H
IX R1 = H, R2 = N2·C6H4·NO2
X R1 = R2 = N2·C6H5
O·Ac
O·Ac
O·Ac
CH2
CH2
H3C
CH3
CH3
CH3
CH3
CH3
XI Ac = H
XII Ac = OC·CH3



XVI $R_1 = R_2 = H$
VII $R_1 = H$, $R_2 = N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$
VIII $R_1 = R_2 = N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$



XIX $R_1 = R_2 = H$
XX $R_1 = H$, $R_2 = N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$



XXI $R = H$, $Ac = H$
XXII $R = N_2 \cdot C_6H_5$, $Ac = H$
XXIII $R = N_2 \cdot C_6H_5$, $Ac = OC \cdot CH_3$

agiert ähnlich dem Saligenin unter Kupplung an der freien p-Kern-
lle. Der Diphenylmethan-dialkohol VII kuppelt mit Benzoldiazonium-
lorid unter Abspaltung beider CH_2OH-Gruppen. Der so entstandene
okörper (XV) ist mit dem durch Kupplung des 2-Kernproduktes VIII
t Benzoldiazoniumchlorid nicht identisch. Es dürfte sich daher im
lle der Verbindung VII um ein 2,2′-Dioxy-3,3′-dioxymethyl-5,6,5′,6′-
ramethyl-diphenylmethan handeln. Desgleichen ist die Struktur des
nzolazo-benzylalkohols XIV noch nicht als gesichert zu betrachten.
e Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen soll Gegenstand einer
nächsten Abhandlungen sein.

Experimenteller Teil.

1. *2-Oxy-4,5-dimethyl-azobenzol*[6] *(XIII).* 1,52 g 2-Oxy-4,5-dimethyl-
nzylalkohol (V) wurden in 100 ccm 5%iger wäßriger NaOH gelöst
d tropfenweise mit der äquimolaren Benzoldiazoniumchloridlösung
setzt. Es trat augenblicklich Kupplung unter Abscheidung eines
bbraunen kristallinen Niederschlages ein. Dunkelrote Balken aus
kohol. Schmp. 130°.

$C_{14}H_{14}ON_2$. Ber. N 12,38. Gef. N 12,52.

2. *2,6-Dioxymethyl-3,4-dimethyl-phenol (VI).* 11,7 g 3,4-Xylenol IV
rden mit 5 g NaOH, 10 ccm H_2O und 24 ccm 37%iger Formaldehyd-
ung aufgeschlemmt, durch gelindes Erwärmen zur Lösung gebracht

und 20 Stunden bei 50° stehen gelassen. Nach Filtrieren der gelblichen Kristallmasse und wiederholtem Nachwaschen mit Aceton konnten durch Neutralisation mit verd. Essigsäure Nadelbüschel erhalten werden, die aus Trichloräthylen bzw. Benzol umkristallisiert wurden. Lange schmale Lanzetten. Schmp. 111,5°.

$C_{10}H_{14}O_3$. Ber. C 65,91, H 7,75. Gef. C 66,27, H 7,51.

3. *2-Oxy-3-benzolazo-5,6-dimethyl-benzylalkohol (XIV)?*. 0,5 g Dialkohol VI wurden in 5%iger wäßriger NaOH gelöst, mit der doppeltmolaren Menge Benzoldiazoniumsalz versetzt, die rubinrote Lösung angesäuert und die anfallenden hellbraunen Kristalle aus Alkohol-Wasser umkristallisiert. Rote Nadeln. Schmp. 147°.

$C_{15}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 10,94. Gef. N 10,72.

Formaldehyd wurde als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert.

4. *2,2'-Dioxy-3,3'*-dioxymethyl-*5,6,5',6'-tetramethyldiphenylmethan (VII)?*. Ansatz wie bei Versuch 2. Kondensationszeit 48 Stunden bei 50°. Nadeln aus Trichloräthylen bzw. Benzol, Schmp. 143° unter Zersetzung.

$C_{19}H_{24}O_4$. Ber. C 72,13, H 7,64. Gef. C 72,51, H 7,75.

5. *2,2'-Dioxy-3,3'-dibenzolazo-5,6,5',6'-tetramethyl-diphenylmethan (XV)?*. 1 g Diphenylmethan-dialkohol VII wurde mit der doppeltmolaren Menge Benzoldiazoniumsalz umgesetzt. Dunkelrote Plättchen bis Prismen aus Benzol. Schmp. 218°.

$C_{29}H_{28}O_4N_4$. Ber. 12,06. Gef. N 12,13.

6. *Saure Kondensation des Phenolalkohols V mit 3,4-Dimethylphenol (IV).* 10 g Xylenolalkohol V wurden mit 8,8 g Xylenol IV in 400 ccm Alkohol gelöst, mit 20 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und nach Zusatz von 200 ccm Wasser 30 Min. am Wasserbad erhitzt. Nach 3 Stunden schied sich ein in Benzol schwer löslicher Niederschlag ab (2,7 g).

a) *3,4-Dimethyl-2,6-bis(2-oxy-4,5-dimethyl-benzyl)-phenol (XI).* Das Filtrat wurde mit 200 ccm Wasser versetzt. Innerhalb von 3 Stunden trat Abscheidung eines feinkristallinen Niederschlages ein (5,6 g = 43,6% Ausbeute). Aus Trichloräthylen bzw. Benzol lange, farblose Nadeln. Schmp. 212 bis 213° u. Zers.

$C_{26}H_{30}O_3$. Ber. C 79,96, H 7,75. Gef. C 79,81, H 7,41.

b) *2,2'-Dioxy-4,5,4',5'-tetramethyl-diphenylmethan (VIII).* Aus dem Filtrat von 6 a konnten nach Zugabe von weiteren 200 ccm Wasser lange feine Nadeln isoliert werden (4,2 g = 25% Ausbeute). Stäbchen aus Trichloräthylen bzw. Benzol. Schmp. 167°.

$C_{17}H_{20}O_2$. Ber. C 79,64, H 7,87. Gef. C 79,43, H 7,62.

7. *Dreikernverbindung XI.* a) 2,69 g Diphenylmethan VIII und 1,58 g enolalkohol V wurden mit 64 ccm Alkohol und 1,58 g konz. Schwefel- ure 10 Min. am Wasserbad erwärmt, mit 32 ccm Wasser versetzt und g amorpher Niederschlag abfiltriert. Aus dem Filtrat schieden sich ch weiterem Wasserzusatz 2,7 g (65,5% Ausbeute) farblose Kristalle Nadeln aus Trichloräthylen bzw. Benzol. Schmp. 212 bis 213° u. Zers.

b) 0,9 g Dialkohol VI wurden mit konz. Salzsäure übergossen. Nach sung desselben schied sich die Dichlormethylverbindung ab, die sich t einer alkohol. Lösung von asym. o-Xylenol (IV) augenblicklich nsetzte. Durch Wasserzugabe kristallisierte die Dreikernverbindung XI s. Schmp. 212 bis 213°. Der Mischschmp. mit der nach Methode 6 a d 7 a gewonnenen Substanz zeigte keine Depression.

8. *Triacetat der Dreikernverbindung XI (XII).* Das nach der üblichen thode erhaltene Triacetat zeigte nach Umkristallisation aus Aceton-Wasser nen Schmp. von 179°. Gefiederte Plättchen.

$C_{32}H_{36}O_6$. Ber. C 74,39, H 7,03. Gef. C 74,51, H 6,94.

9. *2,2'-Dioxy-3,3'-benzolazo-4,5,4',5'-tetramethyldiphenylmethan (X).* Bei upplung einer alkalischen Lösung des Diphenylmethans VIII schieden h braune Kristalle ab. Aus Benzol Lanzetten bis Balken, Schmp. 205°.

$C_{29}H_{28}O_2N_4$. Ber. N 12,06. Gef. N 11,86.

10. *2,2'-Dioxy-4,5,4',5'-tetramethyl-3-(4-nitrobenzolazo)-diphenylmethan X).* Umsetzung des Dioxydiphenylmethans VIII mit der doppeltmolaren nge p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid ergab nach Umkristallisieren aus Benzol nkelbraune Plättchen mit einem Schmp. von 197°.

$C_{23}H_{23}O_4N_3$. Ber. N 10,36. Gef. N 10,18.

11. *Kupplung des 2,2'-Dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethans (XVI).* 2,3 g phenylmethan XVI wurden in alkalischer Lösung mit der doppeltmolaren nge p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung gekuppelt. Es schied sich augen- cklich ein dunkelbrauner kristalliner Niederschlag ab (2 g).

a) *2,2'-Dioxy-5,5'-dimethyl-3,3'-bis(4-nitrobenzolazo)-diphenylmethan VIII).* Der kristalline Niederschlag gab, aus Benzol oder Eisessig um- stallisiert, dunkelbraunrote Plättchen vom Schmp. 268° (u. Zers.).

$C_{27}H_{22}O_6N_6$. Ber. N 15,97. Gef. N 15,61.

b) *2,2'-Dioxy-5,5'-dimethyl-3-(4-nitrobenzolazo)-diphenylmethan (XVII).* s dem weinroten Filtrat konnte durch Ansäuern mit Salzsäure das Roh- dukt in einer Ausbeute von 1,3 g gewonnen werden. Aus Alkohol, besser Benzol fielen braunviolette Plättchen vom Schmp. 201 bis 202° an.

$C_{21}H_{19}N_3O_4$. Ber. N 11,13. Gef. N 11,55.

12. *Monoazodreikernverbindung XX.* Entstanden durch Kupplung der ikernverbindung XIX mit der doppeltmolaren Menge p-Nitrobenzol- zoniumchlorid. Das anfallende amorphe Produkt wurde abgetrennt und Filtrat neutralisiert. Der dabei entstehende Niederschlag konnte durch

Kristallisation aus Benzol bzw. Tetrachlorkohlenstoff gereinigt werden. Kaffeebraune Nadeln vom Schmp. 163 bis 165°.

$C_{29}H_{27}O_5N_3$. Ber. N 8,45. Gef. N 8,27.

13. *2,4'-Dioxy-5-benzolazodiphenylmethan (XXII).* Durch Kupplung des 2,4'-Dioxydiphenylmethans (XXI) mit der doppeltmolaren Menge Benzoldiazoniumsalz fiel ein rotes, amorphes Produkt an, das durch Kristallisation aus Alkohol-Wasser gereinigt wurde. Lange, gelbe Nadeln, Schmp. 174°.

$C_{19}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 9,21. Gef. N 9,34.

14. *Diacetat des Benzolazodiphenylmethans XXII (XXIII).* Die Acetylierung der Verbindung XXII mit Essigsäureanhydrid gab aus Alkohol-Wasser gelbe Nadelbüschel mit einem Schmp. von 104°.

$C_{23}H_{20}O_4N_2$. Ber. N 7,21. Gef. N 7,39.

Über Dicarbonylderivate von Phenolen.

(III. Mitteilung.)[1]

Von

W. Gruber und **F. E. Hoyos.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

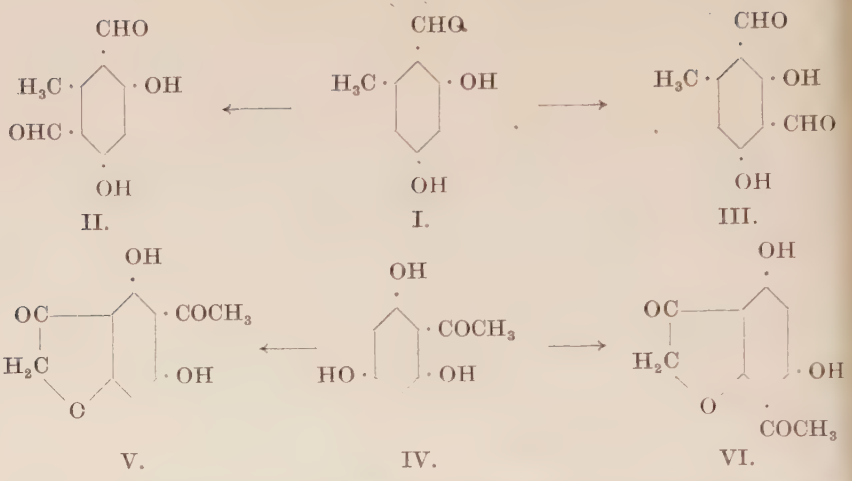
Eingelangt am 27. Sept. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

In der II. Mitteilung haben wir an einigen Monocarbonylverbindungen er Resorcin- und Phloroglucinreihe zeigen können, daß durch Anwendung ner modifizierten *Gattermann*-Reaktion eine zweite Carbonylgruppe in en Benzolkern eintritt. Die Konstitution der dabei neuentstehenden erbindungen konnten wir zum großen Teil aufklären; jedoch gelang damals nicht, die Orientierung des entstandenen Orcindialdehyds im nne von Formel II oder III zu entscheiden. Ebenso lagen die Verltnisse in diesem Stadium der Untersuchungen mit dem Einwirkungsodukt von Chloracetonitril auf Phloracetophenon (IV); wie in der rhergehenden Mitteilung gezeigt, entsteht dabei das Gemisch der omeren Cumaranone V und VI, das sich auf Grund der unterschiedhen Wasserlöslichkeit gut trennen ließ.

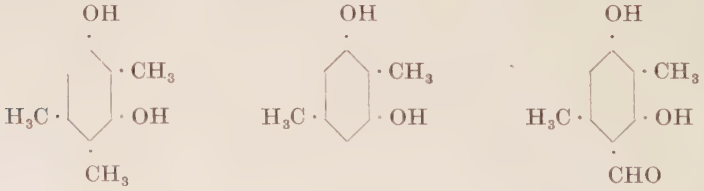
Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von Orcyldehyd, Zinkcyanid und Aluminiumchlorid in Äther entsteht als alleiniges eaktionsprodukt der Orcindialdehyd, der im *Beilstein*[2] als α-Orcinaldehyd bezeichnet wird; diese Zuordnung stützt sich auf die Überstimmung von Schmelzpunkt, Wasserdampfflüchtigkeit und Eisenloridreaktion. Für die Klärung der Konstitution dieser Verbindung ben wir nach *Clemmensen* reduziert, wobei wir ein bei 150 bis 152° hmelzendes Trimethylresorcin erhielten. Auf Grund des allgemeinen eaktionsverlaufes dieser *Gattermann*-Synthese, den wir in der II. Mitlung erörtert haben, vermuteten wir das Vorliegen von 2,4,5-Trimethyl-

[1] II. Mitteilung: *W. Gruber* und *Franziska Traub*, Mh. Chem. **77**, 414 946).

[2] *Tiemann* und *Helkenberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 1003 (1879).



resorcin (VII), was sich durch Vergleich mit einem synthetischen Muster auch beweisen ließ. Das hierfür notwendige β-Orcin (VIII) stellten wir nach *R. v. Schilling* und *D. Vorländer*[3] bzw. nach *A. Sonn*[4] her; die Einführung einer Aldehydgruppe bereitete keine Schwierigkeiten.[5] Diesen β-Orcinaldehyd (IX) haben wir wieder nach *Clemmensen* in den entsprechenden Kohlenwasserstoff übergeführt und direkt mit der fraglichen Substanz verglichen. Damit ist die Konstitution unseres Orcindialdehyds und damit des α-Orcindialdehyds aus *Beilsteins* Handbuch im Sinne der Formel III geklärt; dem β-Isomeren muß also die Konstitution II zukommen.



Für die Klärung der Konstitution der beiden Acetylcumaranone V und VI versuchten wir zuerst den Abbauweg nach Methylierung der freien OH-Gruppen. Diese Methylierung mit Diazomethan oder Dimethylsulfat und Lauge verläuft sehr uneinheitlich und gibt daher schlechte Ausbeuten. Auch der Ozonabbau mit den acetylierten Verbindungen brachte nicht den gewünschten Erfolg. Deswegen wählten wir einen

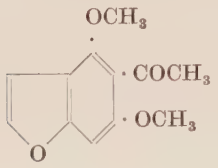
[3] Liebigs Ann. Chem. **308**, 195 (1899).
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1847 (1931).
[5] *A. Robertson* und *R. J. Stephenson*, J. chem. Soc. London **1930**, 316.

nderen Weg: Durch Überführung des Dihydrofuranonringes in den 'uranring und vollständige Methylierung der Hydroxylgruppen mußte s möglich sein, in einem Falle zum Visnaginon-methyläther (X) zu elangen, der in seiner Konstitution gesichert ist. Diesen Weg konnten ir allerdings nur mit dem Isomeren A vom Schmp. 212 bis 214° gehen; ieselbe Reaktionsfolge mit der Fraktion B vom Schmp. 231 bis 234° ar wegen Substanzmangels unmöglich.

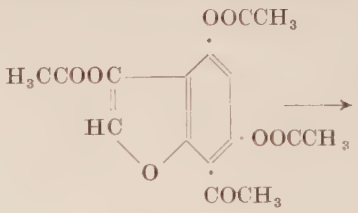
Durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von cetylchlorid trat eine Acetylgruppe auch an die enolische OH-Gruppe es Dihydrofuranonringes, wodurch ein Triacetat XI entstand. Durch erseifung dieser Verbindung gelangten wir wieder zu unserem Aus-angsmaterial zurück, das jetzt den Schmp. von 212 bis 214° zeigte, er durch neuerliche Reinigung über das Acetylderivat nicht mehr ge-ndert werden konnte. Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial Schmp. 206 bis 208°) lag bei 211 bis 213°, die Mischung mit der Frak-on B (Schmp. 231 bis 234°) schmolz bei 192 bis 195°. Durch Acetylierung er durch Umlösen aus Wasser nicht mehr trennbaren Mittelfraktion hielten wir noch eine große Menge der Fraktion A vom Schmp. 212 is 213°. Die im Enol-Acetat (XI) vorhandene Doppelbindung ließ sich icht katalytisch aushydrieren; bei der folgenden Destillation im Vakuum ird aus dem Dihydrofuranol-Acetat (XII) Essigsäure abgespalten und er Furanring gebildet. Durch Verseifung dieses 4,6-Diacetoxy-7-acetyl-umarons (XIII) gelangten wir zum Dioxyprodukt (XIV). Daß dem someren A auch tatsächlich die vorerst nur hypothetisch angenommene onstitution VI zukommt, konnten wir auf dieser Stufe schon dadurch ahrscheinlich machen, daß beim Ringschluß nach *v. Kostanecki* mit a-acetat und Essigsäureanhydrid nur ein Furochromon (XV) entsteht, ährend unter Zugrundelegung der Formel V zwei Isomere zu erwarten ären. Das Dioxyprodukt XIV liefert bei Methylierung mit Diazomethan, imethylsulfat und Lauge oder mit Jodmethyl und Kaliumkarbonat abs. Aceton nur einen Monomethyläther XVI und unter ähnlichen edingungen auch nur einen Monobenzyläther XVII. Als Eintrittsstelle es Methyls ist die Hydroxylgruppe am C-Atom 4 als wahrscheinlich nzunehmen, da ja die OH-Gruppe in 6 durch nachbarständige C-Acetyl-uppe cheliert und auch in analogen Fällen (zumindest mittels Diazo-ethan) schwer verätherbar ist. Den Beweis hierfür werden wir in einer r nächsten Arbeiten erbringen.

Für den Eintritt der Benzylgruppe kommt daher dieselbe Stellung Frage. Die im Monoäther (XVI und XVII) noch freie Hydroxylgruppe ben wir mit alkohol. Na-methylat-Lösung in das Ätherphenolat überge-hrt, welches mit Jodmethyl glatt den Diäther (XVIII und XIX) lieferte. ur Gewinnung der Vergleichssubstanz aus Visnaginon haben wir mit imethylsulfat und Lauge methyliert. Der Visnaginonmethyläther X

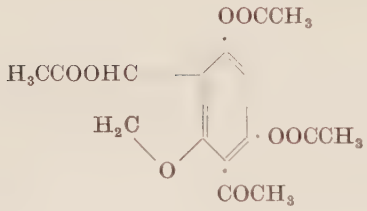
stimmt nicht mit unserer Verbindung, die aus dem 4,6-Dioxy-7-acetylcumaron XIV durch zweifache Methylierung gewonnen wurde, überein. Demnach kommt dem Isomeren A vom Schmp. 212 bis 214° die Konstitution eines 4,6-Dioxy-7-acetylcumaranons (VI), dem Isomeren B vom Schmp. 231 bis 234° die eines 4,6-Dioxy-5-acetylcumaranons V zu.



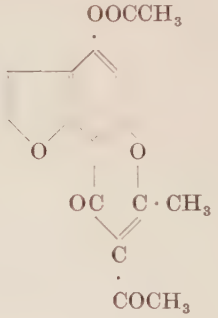
X.



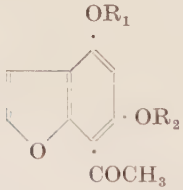
XI.



XII.



XV.



XIII: $R_1 = R_2 = OCCH_3$;
XIV: $R_1 = R_2 = H$;
XVI: $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$;
XVII: $R_1 = CH_2C_6H_5$, $R_2 = H$;
XVIII: $R_1 = R_2 = CH_3$;
XIX: $R_1 = CH_2C_6H_5$, $R_2 = CH_3$.

Experimenteller Teil.

Orcindialdehyd (III). 5,00 g Orcylaldehyd (I) in 250 ccm abs. Äther, 7,5 g Zinkcyanid und 8,7 g $AlCl_3$ in 50 ccm abs. Äther wurden unter Kühlung mit HCl-Gas gesättigt. Von dem sich über Nacht bildenden Niederschlag wurde die überstehende Flüssigkeit dekantiert, das Aldimid verseift und der

ialdehyd aus Wasser umgelöst. Schmp. 117°; braunrote Eisen-(III)-hlorid-Reaktion; wasserdampfflüchtig. Nach diesen Eigenschaften stimmt ie Verbindung mit der im *Beilstein* als α-Orcindialdehyd beschriebenen berein. Sie wurde nach *Clemmensen* reduziert und abwechselnd aus Petrol-her und Methanol-Wasser umgelöst, bis der Schmp. von 150 bis 152° rreicht war (VII).

$C_9H_{12}O_2$. Ber. C 71,02, H 7,95. Gef. C 70,94, H 8,01.

as synthetische Muster erhielten wir durch Reduktion des in der Literatur eschriebenen (loc. cit.) β-Orcinaldehyds IX. Nach öfterem Umlösen er-eichten wir den Schmp. von 152 bis 153°. Die Mischprobe ergab keine epression.

In ein Gemisch von 10 g Phloracetophenon, 6 g Chloracetonitril, 15 g luminiumchlorid und 150 ccm abs. Äther wurde HCl-Gas bis zur Sättigung ingeleitet; nach Verseifung des ausgefallenen Rohproduktes erhielten wir 0,7 g Substanz vom Schmp. 192 bis 196°. Die beiden Isomeren ließen sich urch fraktionierte Kristallisation aus heißem Wasser gut trennen. Die raktion A vom Schmp. 206 bis 208° ist leichter löslich und wog 1,07 g, raktion B vom Schmp. 231 bis 234°, in Wasser sehr schwer löslich, wog 10 mg. Es verblieb dabei eine Mittelfraktion von 9,2 g, die sich so nicht ehr trennen ließ und mit dem Ausgangsmaterial starke Depression ergab.

4,64 g dieser Mittelfraktion haben wir mit 50 ccm frisch destilliertem ssigsäureanhydrid und 5 ccm Acetylchlorid 3 Stunden am Wasserbad rwärmt und dann die noch verbleibende Acetylierungsmischung im Vak. ertrieben; der Rückstand ließ sich gut aus Methanol umlösen und erreichte o den Schmp. von 157 bis 159°. Die Fraktion A wurde in der gleichen Veise behandelt und ergab ebenfalls ein Produkt vom Schmp. 156 bis 158°, as im Gemisch mit der Hauptmenge keine Depression ergab.

$C_{16}H_{14}O_8$. Ber. für 3 Acetyle 38,63. Gef. 38,70.

1 g dieses Triacetylderivats (XI) wurde im N_2-Strom unter Rückfluß nit 25 ccm in methylalkohol. NaOH während 10 Stunden gekocht, nach rkalten schwach angesäuert, der Alkohol im Vak. abgedampft und der ückstand nach dem Absaugen aus Alkohol umgelöst. Schmp. 212 bis 214°. eine Depression mit der Fraktion A vom Schmp. 206 bis 208°, starke epression mit der Fraktion B vom Schmp. 231 bis 234°.

$C_{10}H_8O_5$. Ber. C 57,69, H 3,85. Gef. C 57,80, H 3,79.

13,18 g Triacetylcumaranon XI wurden mit 4,4 g Pd-Mohr in 1300 ccm isessig hydriert. Nach 40 Min. waren 1165 ccm (0°, 760 Torr) Wasser-toff aufgenommen, was einen Überschuß von zirka 10% vorstellt. bwohl die Hydrierung nicht zum Stillstand gekommen war, wurde nterbrochen, vom Katalysator filtriert und das Lösungsmittel im Vak. bgedampft. Der Rückstand enthielt noch eine geringe Menge Ausgangs-aterial, das sich auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in Methanol im egensatz zum sehr leicht löslichen Dihydroprodukt XII (Öl) leicht btrennen ließ. Ausbeute 8,56 g, das sind 64,6% d. Th.

Dieses 4,6-Diacetoxy-7-acetylcumaranol-(3)-acetat XII spaltet bei er Destillation unter 0,5 Torr und bei 130 bis 140° Luftbadtemp. leicht ssigsäure ab, was wir durch wiederholtes Destillieren unter diesen

Bedingungen erreichten. Ausbeute an 4,6-Diacetoxy-7-acetylcumaron (XIII) 5,31 g, das sind 75% d. Th., Öl, das aus Äther-Petroläther in weißen Nadeln kristallisierte. Schmp. 63 bis 65°.

$C_{14}H_{12}O_6$. Ber. C 60,85, H 4,38. Gef. C 60,59, H 4,62.
Ber. für 2 Acetylgruppen 31,16. Gef. 31,42.

Ringschluß mit 4,6-Diacetoxy-7-acetylcumaron (XIII). 718 mg XIII wurden mit 700 mg wasserfreiem Na-acetat und 3 ccm Essigsäureanhydrid 24 Stunden unter Rückfluß auf 170 bis 180° erhitzt, dann in Wasser ausgegossen und nach mehrstündigem Stehen mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen im Vakuum wurde der verbleibende Rückstand der Destillation im Vak. unterworfen; die Hauptfraktion, die unter 0,005 Torr oberhalb 140° Luftbadtemp. überging, schmolz nach zweimaligem Umlösen aus Äthanol konstant bei 164 bis 166°. Ausbeute 512 mg reinstes Produkt, das sind 65,6% d. Th. Blaßgelbe Nadeln.

$C_{16}H_{12}O_6$. Ber. für 3 Acetylgruppen 43,00. Gef. 42,68.

Die Mutterlaugen wurden eingeengt und wieder kristallisieren lassen; zum Schluß aus einem Äthanol-Wassergemisch 1 : 1. Es kam immer wieder nur Ausgangsmaterial und die Verbindung vom Schmp. 164 bis 166°, das Acetylchromon XV. Der bei der Vakuumdestillation erhaltene, unterhalb 140° Badtemp. übergehende Vorlauf bestand im wesentlichen aus Ausgangsmaterial, wie die Acetylbestimmung zeigt:

$C_{14}H_{12}O_6$. Ber. für 2 Acetylgruppen 31,16. Gef. 31,25.

Zur Verseifung dieses Diacetylderivats XIII haben wir 3,43 g mit 4 g NaOH in 80 ccm Methanol versetzt und unter Stickstoff 48 Stunden stehengelassen. Nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure wurde der Alkohol im Vak. abgedampft und ausgeäthert. Das entstandene Dioxyprodukt XIV ließ sich bei 0,005 Torr und 170 bis 180° Badtemp. gut sublimieren. Ausbeute 1,42 g, das sind 59% d. Th. Für die Analyse wurde eine kleine Menge mehrmals unter Druck aus Äthanol umgelöst bis zum konstanten Schmp. von 224 bis 226° (ger. Zers., Vak.-Röhrch.). Die Substanz gibt rotbraune Eisen(III)chlorid-Reaktion und ist leicht in verd. Alkalien mit dunkelgelber Farbe löslich.

$C_{10}H_8O_4$. Ber. C 62,50, H 4,20. Gef. C 62,38, H 4,30.

0,40 g des vorhergehenden 4,6-Dioxy-7-acetylcumarons (XIV) wurden mit überschüssiger, ätherischer Diazomethanlösung über Nacht stehengelassen, das noch verbleibende Diazomethan mit Wasser zerstört und nicht umgesetztes Ausgangsmaterial mit 1%iger wäßriger Lauge entfernt. Der nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Rückstand ging unter 0,005 Torr bei 120 bis 130° Badtemp. über und wurde aus Methanol bis zum höchsten Schmp. von 126 bis 128° umgelöst. Ausbeute 418 mg, das sind 97,7% d. Th.; derbe, blaßgelbe Kristalle (XVI).

$C_{11}H_{10}O_4$. Ber. für 1 Methoxyl 15,05. Gef. 15,63.

Für die Benzylierung des zweiwertigen Phenols XIV haben wir 610 mg 20 ccm abs. Aceton gelöst und mit 0,5 ccm Benzylbromid und 750 mg schgeglühter Pottasche 5 Stunden am Wasserbad unter Rückfluß gekocht. ach dem Erkalten wurde filtriert, das Aceton im Vak. abgedampft, der ückstand in Äther aufgenommen und daraus nicht umgesetztes Ausgangs- aterial mit 1%iger wäßriger Lauge entfernt. Der Abdampfrückstand wurde us Äther-Petroläther bis zur Konstanz des Schmp. von 93 bis 95° umgelöst nd die Verbindung für die Analyse im Vak. bei 60° über P_2O_5 getrocknet. usbeute an XVII: 788 mg, das sind 88% d. Th.

$C_{17}H_{14}O_4$. Ber. C 72,34, H 4,96. Gef. C 72,17, H 5,19.

Dimethyläther von XIV. 776 mg Monomethyläther XVI haben wir it 15 ccm Methanol, in dem 90 mg Natrium (theor. Menge Na für OH-Gruppe 86,6 mg) gelöst waren, versetzt und hierauf das Methanol n Vak. bei 60° restlos vertrieben. Das so gebildete, staubtrockene a-Phenolat haben wir mit 3 ccm Methyljodid 3 Stunden unter Rück- uß gekocht, nach dem Erkalten mit verd. Salzsäure gegen Kongo ngesäuert und mit Äther erschöpft. Die noch vorhandenen phenolischen estandteile wurden aus der Ätherschicht mit 30%iger KOH entfernt nd der nach dem Vertreiben des Äthers verbleibende Rückstand der estillation unterworfen. Durch Ansäuern des Alkaliauszuges und usäthern konnten 406 mg Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. usbeute an 4,6-Dimethoxy-7-acetylcumaron XVIII: 285 mg. Unter erücksichtigung des wiedergewonnenen Ausgangsmaterials erhöht sich e Ausbeute auf 72,1% d. Th. Weiße, derbe Prismen, die unter 005 Torr bei 110 bis 130° Luftbadtemp. übergehen. Schmp. 166 bis 167°.

$C_{12}H_{12}O_4$. Ber. OCH_3 28,18. Gef. OCH_3 28,08.

Visnaginonmethyläther X. 503 mg Visnaginon wurden mit insgesamt reimal 1 ccm Dimethylsulfat und dreimal 2,2 ccm 20%iger wäßriger OH bei 70° geschüttelt, der Überschuß an Dimethylsulfat mit einigen örnchen Ba-hydroxyd-Oktohydrat durch 3stündiges Erwärmen am Vasserbad zerstört, nach dem Erkalten angesäuert und mit Äther er- höpft; nicht umgesetztes Phenol wurde wieder mit verd. Lauge aus em Äther entfernt und hierauf bei 0,005 Torr und 110 bis 120° Badtemp. ergetrieben. Rohausbeute 498 mg, das sind 92,7% d. Th. Für die nalyse wurde aus Methanol bis zum konstanten Schmp. von 133 bis 35° umgelöst und wieder vakuumdestilliert. Farblose, derbe Kristalle.

$C_{12}H_{12}O_4$. Ber. OCH_3 28,18. Gef. OCH_3 28,25.

Benzylmethyläther von XIV. 500 mg Benzyläther XVII haben wir mit 5 mg Na-Metall, gelöst in 30 ccm abs. Methanol, in das Phenolat über- führt und letzteres mit 3 ccm Jodmethyl 5 Stunden unter Rückfluß ge- ocht, nach dem Erkalten mit verd. Salzsäure kongosauer gemacht und it Äther erschöpft. Nach dem Durchschütteln mit 30%iger KOH wurde r Äther vertrieben und der Rückstand, der ein nicht kristallisierendes (XIX) vorstellt, für die Analyse im Vak. über P_2O_5 getrocknet.

$C_{18}H_{16}O_4$. Ber. OCH_3 10,47. Gef. OCH_3 10,89.

Chromophore Bindungssysteme im Aktomyosin.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Bürgermeister und **E. Schauenstein.**

Aus dem Institut für Theoretische und Physikalische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 17. Febr. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Febr. 1949.)

Wie bereits in vorangegangenen Untersuchungen[1] gezeigt werden konnte, läßt sich das ultraviolette Absorptionsspektrum von Aktomyosin durch Superposition der Absorptionsbanden von l-Tyrosin und l-Tryptophan allein nicht deuten.

Vergleicht man nämlich das Spektrum des Aktomyosins und einer, dem Tyrosin- bzw. Tryptophangehalt des Proteins entsprechend zusammengesetzten Modellösung, so erhält man zwar eine befriedigende Übereinstimmung der Maxima bezüglich Wellenzahl und Intensität, findet aber im kurzwelligeren Spektralgebiet eine sehr beträchtliche Divergenz, hervorgerufen durch die durchwegs tieferliegende Modellkurve I.

Es tritt demnach im Spektrum des Aktomyosins eine zusätzliche Absorption auf. Bei Steigerung des p_H-Wertes zeigt diese im Gebiet von $3900\ mm^{-1}$ ein Maximum, das bei $p_H = 9{,}0$ sehr scharf hervortritt und auch bei weiterer Alkalisierung im gleichen Spektralgebiet erhalten bleibt.

An den erwähnten, in allen p_H-Bereichen bestehenden Divergenzen zwischen Protein- und Modellspektrum ändert sich auch nichts Wesentliches, wenn der Modellösung die weiteren, im Ultraviolett absorbierenden Aminosäuren des Aktomyosins,[2] nämlich Phenylalanin und Histidin, zugesetzt werden, so daß eine Erklärung für das Zustandekommen der Zusatzabsorption in grundsätzlich anderer Richtung zu suchen ist.

Quantitative Untersuchungen der Intensität der Streustrahlung von Aktomyosinlösungen schließen einen *Tyndall*-Effekt als Ursache mit Sicherheit aus.[1]

Die Annahme einer Eigenabsorption der normalen Peptidbindung wird sehr unwahrscheinlich sowohl auf Grund der Arbeiten von *Asahina* und *Shibata*[3] als auch durch die Angaben von *Anslow* und *Nassar*,[4] die dieser Bindung ein Maximum im Gebiet von $3580\ mm^{-1}$ zuordnen. Dies ist fast genau das Absorptionsgebiet von Tyrosin und Tryptophan bis zu einem p_H von zirka 9 und damit aber — nach dem oben Gesagten — gerade jenes Frequenzbereich, in dem Modellspektrum I und Proteinspektrum miteinander übereinstimmen. Auch erweist sich beispielsweise das Spektrum von nativem Seidenfibroin als quantitativ identisch mit dem Lösungsspektrum von reinem l-Tyrosin.[5, 6]

[1] *O. Kratky, E. Schauenstein* und *E. Treiber*, Mh. Chem. **78**, 174 (1948). — *E. Schauenstein* und *E. Treiber*, J. Polym. Sci. 1949 (im Druck).

[2] Herrn Prof. Dr. *K. Bailey*, Cambridge, sind wir für eine briefliche Mitteilung seiner neuesten Analysenbefunde zu Dank verpflichtet.

[3] *T. Asahina* und *Y. Shibata*, Bull. chem. Soc. Japan **2**, 324 (1928).

[4] *G. A. Anslow* und *S. C. Nassar*, J. opt. Soc. America **31**, 118 (1941).

[5] *E. Schauenstein, J. O. Fixl* und *O. Kratky*, Mh. Chem. **80**, 143 (1949).

[6] *J. O. Fixl* und *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **80**, 146 (1949).

Absorptionsmessungen an Glycyltyrosinanhydrid ergaben, daß im pektrum dieser Verbindung gerade bei p_H-Werten zwischen 8,5 und 9,0 eichfalls eine scharfe Differenzbande auftritt ($\nu'_{max} = 4100$), die aller ahrscheinlichkeit nach den bei der Enolisierung des Diketopiperazin-nges sich ausbildenden Azomethingruppen zukommt. Setzt man nun er Modellösung statt des freien Tyrosins Glycyltyrosinanhydrid zu, so hält man ein Modellspektrum II, das nicht nur die gleiche Banden-ruktur, sondern auch die ganz charakteristische p_H-Abhängigkeit des roteinspektrums aufweist (s. Tabelle 1).

Man entnimmt der Tabelle, daß das Modellspektrum II die typische ache Bande des Aktomyosins (von $p_H = 7$) zwar erst bei $p_H \sim 8{,}6$ reicht, auf eine weitere Alkalisierung jedoch grundsätzlich analog an-richt. Im Hinblick auf die Mannigfaltigkeit anhydridartiger Bindungs-öglichkeiten stellt die hier zunächst vorgenommene Bindung lediglich er Tyrosinkomponente sicher nur eine sehr grobe Annäherung an die tsächlichen Verhältnisse dar. Gerade dies läßt aber die beobachtete nalogie zwischen Proteinspektrum und Modellspektrum II als be-erkenswert gut bzw. die noch bestehenden Unterschiede als nicht mehr undsätzlich erscheinen.

Um die Zuordnung des Zusatzchromophors weiter sicherzustellen, urde versucht, die hierfür verantwortlich gemachten Bindungssysteme ufzuspalten. Dazu wurde Aktomyosin wie folgt behandelt:

1. Mit 0,1 n HCl bei 18° C,
2. mit 50%iger H_2SO_4 bei zirka 40° C,
3. mit 10%iger NaOH, 6 bis 8 Stunden gekocht.

Im Gegensatz zu dem „echten" Diketopiperazinring im Glycyl-rosinanhydrid zeigte sich das chromophore Bindungssystem in allen rei Fällen resistent, konnte jedoch auf fermentativem Wege weitgehend bgebaut werden. Die zunächst durch Pankreatin bei 37° nd p_H 7,8 6 bis 8 Stunden abgebaute Myosinlösung zeigt ei den p_H-Werten 7,8, 9,0 und 13 das mit den Resten der icht abgebauten anhydridartigen Bindungen überlagerte odellspektrum I der freien Aminosäuren. Der Abbau faßt rund 50% der zusätzlich absorbierenden Bindungen nd würde in vivo zweifellos vollständig verlaufen.

Die bisherigen Ergebnisse lassen somit darauf schließen, daß die omatischen Aminosäuren des Aktomyosins, abgesehen von der normalen eptidbindung, anhydridartig an fermentativ aufspaltbare Ringsysteme bunden vorliegen, die sich in ihren chromophoren Eigenschaften ganz nalog wie im Glycyltyrosinanhydrid verhalten, von dem sie sich jedoch emisch durch ihre Resistenz gegen Säuren und Alkali unterscheiden. ie schon seinerzeit mitgeteilt, ruft eine Alkalisierung der Myosinlösung ektral den gleichen Effekt hervor, wie eine geringfügige Dehnung in

Wasser gequollener Myosinfilme. An Hand von Modellversuchen kann nachgewiesen werden, daß die in beiden Fällen auftretende Extinktionserhöhung im Gebiet von 4000 mm^{-1} und der hierdurch bewirkte völlig geradlinige Kurvenverlauf zwischen 3500 und 4100 mm^{-1} nur bei Anwesenheit der erwähnten Zusatzbindung auftritt, die hierbei eine Enolisierung erfährt. Diese kausale Verknüpfung mit dem intermolekular auftretenden Dehnungseffekt legt die Annahme nahe, daß es sich um anhydridartige Bindungen *zwischen* den Peptidketten handeln wird, in denen somit der eigentliche Träger des Dehnungseffektes zu suchen ist.

Über die Bedeutung der bei der Alkalisierung bzw. Dehnung ebenfalls eintretenden Verstärkung der phenolischen Dissoziation der Tyrosinmoleküle kann zur Zeit noch nichts Näheres ausgesagt werden. Die Untersuchungen werden fortgesetzt und in nächster Zeit ausführlich veröffentlicht werden.

Tabelle 1.

	Aktomyosinspektrum			Modellspektrum II		
pH	$\Delta \log m$	ν'_{max}	ν'_{min}	ν'_{min}	ν'_{max}	$\Delta \log m$
7,3	0,14	3630	3980	4000	3630	0,35
8,4	$\sim$ 0,03	3630	3900	4000	3630	0,16
8,6	$\sim$ 0,03	3630	3900	3950	3630	0,14
9,0	$\sim$ 0,03	3630	3900	3900	3630	0,04
13,0	0,04	3500	3700	3700	3500	0,04

Unter „$\Delta \log m$“ sind die Werte für ($\log m_{max} - \log m_{min}$) gemeint. Die Fehlergrenze beträgt $\pm$ 0,03 in $\log m$.

Über Quellung von vernetzter Polymethacrylsäure.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und **H. Karlinger.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 1. März 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1949.)

Als erstes Quellungssystem mit Wasser als Quellungsmittel haben wir vernetzte Polymethacrylsäure untersucht. Wir teilen hier das Ergebnis einiger orientierender Versuche mit.

Die Polymerisate wurden durch Benzoylperoxyd-Polymerisation von Methacrylsäure mit ganz geringem Zusatz (Größenordnung hundertstel Prozente) von p-Divinylbenzol erhalten. Die Quellung in Wasser erreicht zum Teil sehr beträchtliche Ausmaße. Wir haben Quellungen bis auf das 326fache Gewicht beobachtet; das heißt, die zwar sehr weiche, aber durchaus formbeständige Gallerte bestand hier zu 99,7% aus Wasser.

Setzt man dem Wasser Alkali zu, so nimmt die Quellung zu; sie stieg B. bei einer Probe vom 81fachen in Wasser auf das 202fache bei Zusatz n 7 Äquivalentprozent Kalilauge. Das Alkali wurde dabei aus dem asser praktisch vollständig in das Gel aufgenommen. In stärkerem kali tritt völlige Lösung des Gels ein, die offenbar nur unter Sprengung n C—C-Bindungen möglich ist.

Beim Ansäuern geht die Quellung zurück. So sank sie z. B. bei der en erwähnten Probe vom 81fachen in Wasser auf das 6fache in 0,01 n lzsäure, das heißt auf den 13,5ten Teil.

Diese Kontraktion und Dilatation bei p_H-Änderung bildet vielleicht ein auchbares Modell für die Kontraktionsvorgänge im Muskel (Möglichkeit r direkten Umsetzung von chemischer Energie in mechanische Arbeit).

Die Erklärung für diese Quellungserscheinungen ist wohl die gleiche e die, welche von *Kuhn* und Mitarbeitern[1] kürzlich für das Viskosi-tsverhalten löslicher Polymethacrylsäuren gegeben wurde. Durch die ektrolytische Dissoziation der Polymetacrylsäure werden nämlich mit eigendem p_H immer mehr an das Gelgerüst gebundene Anionen gebildet. iese bewirken schon als hydrophile Zentren eine Zunahme der Quellung; neben spielt aber sicher die gegenseitige Abstoßung der am Netz zenden negativen elektrischen Ladungen, die zu einer Entknäuelung r Fäden des Netzwerkes führt, eine Hauptrolle für die Quellung. In aloger Weise werden sich alle Systeme verhalten, bei denen einem rnetzten hochpolymeren Stoff zugleich die Funktion eines schwachen ektrolyten zukommt.

Durch geeignete Mischpolymerisation wird es zweifellos möglich sein, e p_H-Abhängigkeit der Quellung in jeder gewünschten Weise zu modifi-eren und auch Polymerisate zu erhalten, deren Quellung durch andere omplexgleichgewichte bestimmt ist.

Spaltung mittels Diazoniumverbindungen.

V., kurze Mitteilung: Über o-Kresolphthalein.

Von

E. Ziegler und **G. Zigeuner.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

ingelangt am 5. März 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1949.)

Nach *G. Leandri*[1] setzt sich o-Kresolphthalein in alkalischer Lösung t p-Methyl-benzoldiazoniumchlorid unter Bildung eines Monobenzolazo-

[1] *W. Kuhn, O. Künzle* und *A. Katchalsky*, Helv. chim. Acta **31**, 1994 (1948).

[1] Chem. Abstr. **42**, 6346 (1948); Gazz. chim. ital. **78**, 20 (1948).

o-kresolphthaleins (Schmp. 273°) und eines Bis-benzolazo-o-kresolphthaleins (Schmp. 166°) um.

Das Phenolphthalein erleidet dagegen, wie *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*[2] vor kurzem nachweisen konnten, bei der Einwirkung von Diazoniumsalzen eine Spaltung in Azophenole und 2-(4′-Oxybenzoyl)-benzoesäure.

Wie eine Nacharbeitung des Versuches von *G. Leandri* ergab, verhält sich das o-Kresolphthalein analog. Das von *G. Leandri* für ein Bis-benzolazo-o-kresolphthalein gehaltene Produkt mit dem relativ sehr niedrigen Schmp. von 166° erwies sich als 2,4-Bis-p-toluolazo-o-kresol,[3] dessen Acetat bei 147° schmilzt. Als zweites Spaltprodukt konnte die 4′-Oxy-5′-methyl-benzophenoncarbonsäure-(2)[4] gefaßt werden.

Die Spaltung tritt zu etwa 25% ein. p-Methyl-benzoldiazoniumchlorid verhält sich also ähnlich dem Benzoldiazoniumchlorid.[2] Über die Einwirkung von diazotiertem p-Nitroanilin soll später berichtet werden.

Formaldehyd als Produkt der alkalischen Spaltung von Ligninsulfosäure.

(Kurze Mitteilung.)

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Von

K. Kratzl.

(Eingelangt am 22. März 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. März 1949.)

In vorangegangenen Arbeiten berichteten wir,[1] daß durch alkalische Hydrolyse der Fichtenligninsulfosäure Vanillin und Acetaldehyd erhalten werden können. Durch diese Ergebnisse wurde für einen Teil der Ligninsulfonsäure die Struktur einer polymeren Coniferyl-aldehydhydrosulfonsäure weitgehend sichergestellt.

In neueren Versuchen gelang es uns nun, als weiteres Produkt der *alkalischen* Hydrolyse *Formaldehyd* nachzuweisen. Dies geschah durch Ausfällung der Aldehydfraktion, die, wie bereits beschrieben,[1] erhalten wurde mit Dimedon bzw. durch Farbreaktion.

Formaldehyd wurde kürzlich von *K. Freudenberg*[2] als Produkt der sauren und auch der alkalischen Spaltung des Lignins (Cuproxamlignin)

[2] Mh. Chem. **79**, 371 (1948).

[3] *E. Nölting* und *P. Werner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 3261 (1890).

[4] *P. Friedländer* und *A. Stange*, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2263 (1893).

[1] *K. Kratzl*, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 143 (1948); Mh. Chem. **78**, 173 (1948).

[2] *K. Freudenberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **80**, 149 (1947).

vie verschiedener Modellsubstanzen nachgewiesen. Er schließt sich Meinung *H. Hibberts*[3] an, nach welchem Autor der abspaltbare rmaldehyd des Lignins aus endständigen Methylolgruppen stammt. Versuche in unserem Laboratorium zeigten, daß verschiedene Modell-stanzen mit freien oder maskierten Methylolgruppierungen unter ichen Bedingungen wie die Ligninsulfonsäure bei *alkalischer* Spaltung chselnde Mengen Formaldehyd ergaben. Hingegen wurde bei analoger handlung von Holz und von Salzsäurelignin kein Formaldehyd erhalten. Es ist nicht zu bezweifeln, daß der gefundene Formaldehyd aus den tenketten der Ligninsulfonsäure stammt. Dagegen läßt sich noch ne exakte Aussage darüber machen, ob es sich hier um freie, ver-ierte oder sulfitierte Methylolgruppen als Ausgangsgruppierung handelt, unsere Modellversuche ergaben, daß in allen diesen Fällen die Form-ehydbildung möglich ist.

Wahrscheinlicher erscheint die Annahme, daß es sich um endständige lfogruppen, z. B. R—C(=O)—CH_2—CH_2—SO_3H handle, da die entsprechende

tolgruppierung[4] leicht sulfitiert wird.

Eine genaue Beschreibung der durchgeführten Versuche wird in einer teren Mitteilung erfolgen.

r Kenntnis der Polymerisation des Styrols im Magnetfeld.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und **F. Richter.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. Jänner 1949. Vorgelegt am 27. Jänner 1949.)

Von *H. Schmid, G. Muhr* und *H. Marek*[1] wurde eine Herabsetzung Polymerisationsgeschwindigkeit des Styrols im Magnetfeld beobachtet. solcher Verzögerungseffekt wäre im Zusammenhang mit der chemischen ymerisationsverzögerung von großem Interesse und daher haben wir h einige diesbezügliche Versuche durchgeführt.

Es wurden Versuche in einem Magnetfeld von 40000 und von 8000 ıß ausgeführt. Bei 8000 Gauß wurden zylindrische Polschuhe (Durch-sser 17,5 cm, Abstand 2,7 cm) verwandt. Das Feld war hier in einem

---

[3] *M. J. Hunter* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2196 (1939).
[4] *K. Kratzl, H. Däubner* und *U. Siegens*, Mh. Chem. **77**, 146 (1947).
[1] *H. Schmid, G. Muhr* und *H. Marek*, Z. Elektrochem. **51**, 37 (1945).

zylindrischen Raum vom Durchmesser 8,5 cm, innerhalb dessen sich auch die polymerisierende Substanz (in zugeschmolzenen Glasrohren vom inneren Durchmesser 0,75 cm, Flüssigkeitshöhe 8 cm) befand, homogen.[2] Bei den 40000 Gauß-Versuchen waren die Polschuhe keilförmig abgeschrägt, so daß sie an der Stirnfläche ein Rechteck von $1 \times 17{,}5$ cm bildeten. Ihr Abstand war 2,5 cm.

Polymerisationsversuche wurden bei 100° und 80° C ausgeführt, die meisten bei Luftausschluß, einer bei Gegenwart von Sauerstoff. Es wurde innerhalb der Versuchsgenauigkeit ($\pm$ 1%) *keine Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit* und *der Grundviskosität* der Polymeren durch das Magnetfeld beobachtet.

Die Benützung des Elektromagneten ermöglichte uns Frau Professor Dr. *B. Karlik*, der wir für ihre Liebenswürdigkeit auch an dieser Stelle herzlichst danken.

[2] Vgl. die Angaben von *F. Viehfeger*, Wiener Ber. **146**, 273 (1937), Mitteilungen des Inst. f. Radiumforsch. 395.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Universitätsplatz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Pd. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Sitzung erscheint (in Kommission beim Springer-Verlag, Wien I). Die Sitzungstage des laufenden Jahres sind auf dem Umschlag der Monatshefte abgedruckt. Für die während der Ferien einlaufenden Manuskripte ist die Vorsorge getroffen (Beschluß der Klasse vom 21. November 1946), daß sie von einem Mitglied der Kommission geprüft und in Druck gegeben werden, während die Vorlage in der ersten folgenden Klassensitzung nachträglich erfolgen kann, so daß in der Drucklegung geeigneter Manuskripte eine Verzögerung nicht eintritt.

6. Die Drucklegung erfolgt grundsätzlich in der Reihenfolge des Einlaufs, sofern die Korrekturen pünktlich erledigt werden.

7. Kurze Mitteilungen (Umfang bis zu 2 Druckseiten der Monatshefte), deren Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, können außerhalb der normalen Reihenfolge in das gerade im Druck befindliche Heft eingereiht werden. Für Einsendung, Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziffer 5.

8. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes durch die Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

9. Die Verfasser erhalten vom Verlag eine Fahnenkorrektur. Mit den korrigierten Fahnen ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden, das bei der Akademie der Wissenschaften in Wien verwahrt wird. Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden.

10. Die Verfasser erhalten von ihrer Arbeit 75 Sonderdrucke unentgeltlich und können bis zu 125 Exemplare gegen angemessene Entschädigung vom Verlag beziehen, wenn diese bei Rücksendung der Fahnenkorrektur bestellt werden. Die Kosten hierfür sind im eigenen Interesse vorher beim Verlag zu erfragen.

11. Für die Sicherung oder Veröffentlichung solcher wissenschaftlicher Arbeiten, die für die „Monatshefte" aus äußeren Gründen nicht in Frage kommen, stehen noch folgende Einrichtungen der Akademie zur Verfügung:

a) Zur Sicherung von Prioritätsrechten nimmt die Akademie versiegelte Schreiben zwecks befristeter oder unbefristeter Hinterlegung entgegen.

b) Umfangreiche Arbeiten, auch solche von zusammenfassendem Charakter, Monographien o. ä. können der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse zur Veröffentlichung im Rahmen der hierfür vorgesehenen „Denkschriften der Österreichischen Akademie der Wissenschaften" vorgelegt werden. Diese Beiträge werden in Zukunft gesondert betitelt, gebunden und einzeln käuflich herausgegeben werden.

12. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Bretschneider, H. und **K. Beran.** Überführung ein- und zweiwertiger Phenole in acetylierte β-d-Glucoside mit β-Pentaacetyl-d-glucose und Borfluorid 262

Kratzl, K., Ch. Heck-Bleckmann und **K. Osterberger.** Über die Bromierung von Ligninsulfosäure und ihrer Modellsubstanzen. II. Mitteilung 271

Galinovsky, F., Christa Schoen und **R. Weiser.** Über die Bromwasserstoffabspaltung aus Dibromcyclohexanon mit Pyridin 288

Ziegler, E. und **G. Zigeuner.** (Bearbeitet mit **A. Kainzner.**) Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen. III. Mitteilung: Über die Kondensationsprodukte des 3,4-Dimethylphenols mit Formaldehyd 295

Gruber, W. und **F. E. Hoyos.** Über Dicarbonylderivate von Phenolen. (III. Mitteilung.) 303

Bürgermeister, E. und **E. Schauenstein.** Chromophore Bindungssysteme im Aktomyosin. (Kurze Mitteilung.) 310

Breitenbach, J. W. und **H. Karlinger.** Über Quellung von vernetzter Polymethacrylsäure. (Kurze Mitteilung.) 312

Ziegler, E. und **G. Zigeuner.** Spaltung mittels Diazoniumverbindungen. V., kurze Mitteilung: Über o-Kresolphthalein 313

Kratzl, K. Formaldehyd als Produkt der alkalischen Spaltung von Ligninsulfosäure. (Kurze Mitteilung.) 314

Breitenbach, J. W. und **F. Richter.** Zur Kenntnis der Polymerisation des Styrols im Magnetfeld. (Kurze Mitteilung.) 315

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas

Fondé en 1882 par
W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder et A. C. Oudemans

Herausgegeben von der Niederländischen Chemischen Gesellschaft

Das „Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas" nimmt zum Abdruck im allgemeinen nur Mitteilungen von Mitgliedern der Niederländischen Chemischen Gesellschaft, die gleichzeitig Bezieher des Recueil sind, an. Um Mitglied dieser Gesellschaft zu werden, wende man sich an das Sekretariat: Lange Voorhout 5, 's Gravenhage.

Das Recueil enthält in deutscher, englischer oder französischer Sprache verfaßte Arbeiten und erscheint möglichst alle Monate (am 15. jeden Monats) außer im August und September in Heften von wechselndem Umfang. Man abonniert bei D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij Sarphatikade 12, Amsterdam, und bei allen Buchhandlungen der Niederlande und des Auslandes. Der Bezugspreis beträgt 25.— Gulden für die Niederlande und 26.50 Gulden für das Ausland. Der Verfasser erhält 75 Sonderabdrucke seiner Arbeit kostenlos.

Büro der Redaktion: Lange Voorhout 5, 's Gravenhage.

Mikrochemie

vereinigt mit

Microchimica Acta

Schriftleitung:

A. A. Benedetti-Pichler, New York, **F. Schneider**, New York, **M. K. Zacherl**, Wien

Soeben erscheint:

Band XXXIV, Zweites Heft

Mit 22 Abbildungen. 112 Seiten. (Abgeschlossen im April 1949)

S 40.—, sfr. 17.40, $ 4.—

enhaltsverzeichnis: **Scherbaum, O.** Neue Beobachtungen über den Anwendungsbereich liner einfachen Mikromethode zur Dichtebestimmung von Flüssigkeiten. — **Niederl, J. B., D. R. Kasanof, G. K. Kisch** and **D. Subba Rao.** Molecular Weight Determination by Isothermic Microdistillation. — **Brandstätter, Marie.** Zur orientierten Verwachsung von organischen Verbindungen. — **Kirsten, W.** Über die Titration von Chlor und Brom mit Mercuriion bei der Halogenbestimmung nach Grote-Krekeler. — **Kirsten, W.** Fehlerquellen bei der Sauerstoffbestimmung nach Schütz-Unterzaucher. — **Benedetti-Pichler, A. A.** The Precision of Weighings. — **Gorbach, G.** und **A. Jurinka.** Eine Mikro-Schnellmethode zur Wasserbestimmung in Lebensmitteln. — **Gorbach, G.** Über einen Mikroautoklaven aus Glas. — Über eine Spritzpipette. — Niederschlagsbehandlung durch Zentrifugieren. — Eine Mikromuffel zum Universalheizstativ nach Gorbach. — **Woldan, A.** Silbernachweis in Silikaten. — **Schöniger, W.** Notiz zur Verwendung von Kohlensäureschnee für die Stickstoffbestimmung nach Dumas-Pregl. — **Fischer, R.** und **T. Langhammer.** Zur Gutzeitschen Arsenprobe. — Identifizierung von Metallen durch Brechungsindex-Bestimmung der mit organischen Reagenzien erhaltenen Fällungen. — **Lacourt, A., G. Sommereyns, E. De Geyndt, J. Baruh** et **J. Gillard.** Le Pouvoir séparateur des Solvants organiques dans la Séparation chromatographique quantitative des Composés minéraux à l'Echelle du Gamma. — **Buchbesprechungen.** — **Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften.**

Auskunft über Erscheinungsweise, Bezugsmöglichkeiten usw. erteilt der Verlag

---

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria